MAR 16 1933

NEUE FOLGE · BAND 136 · HEFT 7–8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn
Hans Freytag: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. II. Mitteilung: Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren und mit Laugen 193

A. Hanak: Neue Vorlage für fraktionierte Destillation bei vermindertem Luftdruck. Mit einer Figur 202

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest
F. Mauthner: Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen 205

F. Mauthner: Die Synthese des Acetooxyhydrochinons 213

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau
Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Kondensationen einiger Hydantoine mit Parabansäuren 217

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin
Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser: Über Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols 232

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
P. Pfeiffer und Y. Nakatsuka: Saure Benzoate des Zinks und Cadmiums 241

P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim und K. Quehl: Zur Kenntnis der Hexaquosalze zweiwertiger Metalle 249

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 136, Heft 7—8 März 1933

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

II. Mitteilung:

Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren und mit Laugen

Von **Hans Freytag**

(Eingegangen am 27. Dezember 1932)

Die in der I. Mitteilung[1]) begonnenen Untersuchungen über den Nachweis primärer aromatischer Amine wurden mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren fortgesetzt, die mir die I. G. Farbenindustrie A.-G. gütigst kostenlos zur Verfügung stellte, wofür ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank sage.

In der folgenden Tabelle sind sie zusammengestellt; es bedeuten Nr. die Nummer, die im Text und in den anderen Tabellen anstatt der betreffenden Sulfosäure genannt wird, W.B. deren wissenschaftliche, T.B. deren technische Bezeichnung.

Nr.	W. B.	T. B.
1	1-Naphthylamin-4-sulfosäure	Naphthionsäure
2	1-Naphthylamin-5-sulfosäure	α-Naphthylaminsulfosäure L
3	1-Naphthylamin-4,6-disulfosäure	α-Naphthylamindisulfosäure D II
4	1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure	α-Naphthylamindisulfosäure D III
5	1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure	—
6	2-Naphthylamin-5-sulfosäure	Dahlsche (γ-)Säure
7	2-Naphthylamin-6-sulfosäure	Brönnersche (β-)Säure
8	2-Naphthylamin-7-sulfosäure	F-Säure
9	2-Naphthylamin-8-sulfosäure	Badische (α-)Säure
10	2-Naphthylamin-1-sulfosäure	Tobiassche Säure
11	2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure	Amino-R-Säure
12	2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure	Amino-G-Säure
13	3-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure	Aminonaptholsulfosäure R
14	5-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure	M-Säure

[1]) H. Freytag u. W. Neudert, dies. Journ. [2] **135**, 15 (1932).

Fortsetzung der Tabelle

Nr.	W. B.	T. B.
15	6-Amino 1-naphthol-3-sulfosäure	J-Säure
16	7-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure G
17	7-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure 2 R
18	8-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure S
19	8-Amino-1-naphthol-5,7-disulfosäure	SS-Säure
20	8-Amino-1-naphthol-3,5-disulfosäure	K-Säure
21	8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure	H-Säure

Versuchsteil

1. Nachweis der Sulfosäuren. Filtrierpapier von Schleicher & Schüll, Nr. 598, wurde mit einem Pyridin–Alkoholgemisch 1 : 50 getränkt, oberflächlich trocknen gelassen und in einer Entfernung von etwa 35 cm vom Quarzbrenner der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau“ etwa 60 Minuten lang bestrahlt, worauf das PPy-Papier bei Tageslicht eine tief kaffeebraune Färbung[1]) aufwies.

1a. In wäßrigen Lösungen. Es wurden etwa 1 prozent. Lösungen zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen konz. Ameisensäure versetzt und mit ihnen die in trockenen, flachen (Petri-)Schalen vorbereiteten PPy-Papierstreifen übergossen. Sofort oder nach Ablauf weniger Sekunden war die Reaktion eingetreten. Die gefärbten PPy-Papiere wurden, um den Überschuß der unverbrauchten, von der Faser zurückgehaltenen Sulfosäuren, deren blauweiße Eigenfluorescenz bei der Beobachtung der Fluorescenz der PPy-F stören würde, zu entfernen, längere oder kürzere Zeit in ameisensaures kaltes bzw. warmes Wasser gelegt. Die gewaschenen PPy-F-Papiere wurden dann zwischen Filtrierpapier getrocknet und zwischen frischem Papier gepreßt.

Dann wurde im Tageslicht ihre Farbe geschätzt[1]), ihr Verhalten Laugen und Säuren gegenüber geprüft und schließlich ihre Fluorescenz im filtrierten UV-Licht beobachtet. Wie aus der Tab. I ersichtlich ist, haben alle jene PPy-F, die aus den vom α-Naphthylamin sich ableitenden Sulfosäuren ent-

[1]) Die Benennung dieser Farbe und hauptsächlich jener der PPy-F ist sehr schwierig und eine rein subjektive. Es erscheint daher vorteilhaft, alle Farbtöne mit Hilfe des Ostwaldschen Farbnormen-Atlas zu normieren. Da mir dieses Werk leider vorläufig nicht zur Verfügung steht, so muß ich diese Arbeit auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

stehen (Nr. 1—5), eine braune Grundfarbe; jene PPy-F, die durch Reaktion des PPy mit den vom β-Naphthylamin stammenden Sulfosäuren sich bilden (Nr. 6—12), weisen eine rote Grundfarbe auf. Hier ist hervorzuheben, daß die F-Säure (Nr. 8) nicht imstande ist, einen entsprechenden PPy-F zu liefern. Denn es bleibt der bisher überall beobachtete Umschlag mit NaOH aus, und die Fluorescenz ist die gleiche wie die eines mit siedendem, angesäuertem Wasser behandelten PPy-Papiers. Wird nämlich ein PPy-Papier abgebrüht, so färbt sich das Wasser gelblich-grünlich und das PPy-Areal des Papiers erscheint bedeutend aufgehellt. Dabei tritt schwacher Pyridingeruch auf (vgl. die I. Mitteilung). Trotzdem also das PPy von Wasser zerstört wird, geschieht dies nur teilweise und es bleibt genügend davon unverändert in der Lösung und auf dem Papier, so daß es überall mit Aminen nachgewiesen werden kann. Auf diese Tatsache werde ich in einer der nächsten Mitteilungen noch ausführlicher eingehen.

Überschüttet man ein PPy-Papier mit der heißen und sauren Nr. 8-Lösung und läßt es in ihr extrem lange liegen (etwa 10—20 Minuten), so kann man beim Herausnehmen nur eine gelblichbraune Farbe wahrnehmen. Dieses aufgehellte PPy-Papier wird nun abgetrocknet und neuerdings mit einer heißen und sauren Aminlösung übergossen. Es tritt sehr rasch eine dem betreffenden Amin entsprechende Färbung auf, ein Zeichen, daß das PPy trotz der Reaktionsmöglichkeit mit Nr. 8 unverändert geblieben ist.

Die Sulfosäuren, die sich von 3-, 5-, 6-, 7- und 8-Naphthylaminen ableiten, geben verschieden gefärbte PPy-F. Unter diesen Sulfosäuren befindet sich eine (Nr. 19), die dem PPy-Papier eine gelbbraune Farbe erteilt, welche einen schwach schmutzig-gelben Umschlag mit NaOH gibt, der nicht sehr deutlich ist. Im filtrierten UV-Licht (vgl. weiter unten Tab. II) zeigt dieses PPy-F-Papier eine schmutzig-blaugraue Fluorescenz, bei der ich zweifelte, ob sie tatsächlich vom PPy-F oder nur aus den Fluorescenzen des PPy und des Nr. 19 resultiert. Wird analog dem oben geschilderten Verfahren das mit 19-Lösung behandelte PPy-Papier getrocknet und mit einem anderen, mit Sicherheit einen PPy-F ergebenden Amin zur Reaktion gebracht, so tritt auch nach langem Verweilen in der

betreffenden Lösung keine PPy-F-Bildung ein. Daraus folgt, daß Nr. 19 tatsächlich einen PPy-F liefert.

Aus den in Tab. I zusammengestellten Resultaten geht hervor, daß die NH_2-Gruppen-Stellung auf den Grundfarbton der PPy-F den größten Einfluß hat; die SO_3H-Gruppen-Stellung scheint bestimmend zu sein auf die Farbnuance, kann sogar in 7-Stellung, wie das Beispiel der F-Säure zeigt, die PPy-F-Bildung verhindern. Von einer besonderen Wirkung der OH-Gruppen-Stellung kann vorläufig weiter nichts ausgesagt werden, da sich in den untersuchten Sulfosäuren mit 2 Ausnahmen (Nr. 5 und 13; in dieser Sulfosäure befindet sich die NH_2-Gruppe allerdings in 3-Stellung) — die OH-Gruppen in der 1-Stellung befinden.

Tabelle I

Nr.	Farbe der PPy-F	Umschlag mit Lauge	Umschlag mit Säure	Bemerkungen
1	rotbraun, lilastichig			
2	gelbbraun			Die NaOH-Umschläge
3	gelbbräunlich-rotstichig	gelb		werden mit Säuren
4	gelbbraun, sehr schwach lilastichig			rückgängig gemacht
5	hellgelbbraun	schwache Aufhellung		ursprüngliche Farbe kehrt mit Säure nicht vollständig zurück
6	dunkelrot-bräunlich, lilastichig	gelb		mit Säure wie bei 1—4
7	rotbräunlich-lilastichig			
8	gelblichbraun	fast keine Aufhellung		keine PPy-F-Bildung, vgl. Text
9	braunrötlich			
10	rotlila			
11	rot, lilastichig	gelb	unverändert	—
12	rot, sehr schwach lilastichig			
13	rotviolett	orange		—
14	gelbbraunhell	schwache Aufhellung		wie bei 5
15	carminrot, schwach lilastichig	goldgelb		—
16	violett, rotstichig	orange		—
17	rotviolett	gelb		wie bei 5 und 14
18	braungrau			
19	gelbgraubraun	schwach schmutziggelb		wie bei 5, 14 und 18
20	graubraun	gelbbräunlich		ursprüngliche Farbe im NaOH-Umschlag kehrt mit Säure nicht zurück
21	violett-rötlichstichig	schmutziggelb		wie bei 20

Alle mittels Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren erhaltenen PPy-F werden mit Laugen (mit Ausnahme des PPy-F von Nr. 8) gelb (orange); mit Säuren kehrt in den meisten Fällen die ursprüngliche Farbe in den Umschlagsarealen wieder.

Die saure Reaktion der Aminlösungen ist für das Zustandekommen der PPy-F wesentlich (vgl. I. Mitteilung). Ich fand zwar, daß die Amino-G-Säure, ohne Säurezusatz gelöst schon langsam in der Kälte, ziemlich rasch bei Siedehitze mit PPy unter Farbstoffbildung reagiert. In saurer Lösung hingegen tritt die gleiche Reaktion sofort ein. Diese Säurenotwendigkeit kann besonders prägnant demonstriert werden, wenn man ein PPy-Papier mit einer heißen Lösung von Nr. 9 ohne Säurezugabe übergießt. Es tritt da keine PPy-F-Bildung ein. Betupft man nun dies nicht gewaschene, also noch nicht von Nr. 9 befreite PPy-Papier mit etwa 1 prozent. Ameisensäure, so entsteht rasch — speziell an den Rändern der Tupfstelle — der betreffende PPy-F, der sich gegen NaOH in bekannter Weise verhält.

Von den untersuchten Sulfosäuren gingen sämtliche bis eben auf die Naphthionsäure (Nr. 1) in Lösung. Um diese zu lösen und ihrer Lösung gleichzeitig saure Reaktion zu erteilen, wurde Na-Acetat ihrer wäßrigen Aufschwemmung zugefügt. Vor Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft, ziemlich viel Ameisensäure (Essigsäure) zuzugeben.

Na-Naphthionat wird bekanntlich nach Dr. Miethe als Sensibilisiersalz[1]) verwendet. Auch dieses liefert natürlich mit PPy den entsprechenden PPy-F; die 1:2000-(Gebrauchs-)Lösung braucht nur nach dem Sieden mit genügend Säure versetzt zu werden.

Die PPy-F zeigen charakteristische Fluorescenzfarben im filtrierten UV-Licht. Es wird jedoch bei der qualitativen Bestimmung sämtlicher bisher untersuchten Amine notwendig sein, die entsprechenden Vergleichsmuster mitzubeobachten (vgl. I. Mitteilung), um Irrtümern bei der Beurteilung der Farbtöne sowohl im Tages-, als auch im filtrierten UV-Licht vorzubeugen. Der Fluorescenz der NaOH-Umschläge möchte ich keine entscheidende Rolle zusprechen. Denn durch das Wässern

[1]) Von der Quarzlampengesellschaft Hanau a. M. vertrieben.

werden die überschüssigen, bekanntlich an sich starke Fluorescenz besitzenden Sulfosäuren doch nicht völlig entfernt, so daß NaOH auf sie, ebenfalls im filtrierten UV-Licht sichtbar, einwirkt. In der Tat sind die NaOH-Umschläge in den PPy-F-Bereichen und in den PPy-freien Filtrierpapier-Arealen bezüglich ihrer Fluorescenzfarben häufig einander sehr ähnlich, was in der folgenden Tab. II vermerkt ist.

Tabelle II

Nr.	Fluorescenz der PPy-F	Fluorescenz d. NaOH-Umschläge	Bemerkungen
1	braunlila	grasgrün	weißer Randstreifen d. PPy-Papiers gibt mit NaOH gelbgrünlich. Fluorescenz
2	dunkelgelbbraun, schwach grünstichig	dunkelgelbbraun	weißer R.-Streifen m. NaOH gleiche Fluorescenz
3	hellbraunviolett	desgl.	wie 2
4	violett-braunstichig	desgl.	wie 2 und 3
5	gelbbraun	dunkelbraun, lila-stichig	—
6	lilabraun	braungelb	weißer R.-Streifen m. NaOH braungelbe Fluorescenz
7	gelbrot, schwach leuchtend	dunkelbraungelb (schmutziggelb)	
8	graugrünlich (schmutzig-zitronen-gelb)	hellblau-leuchtend	weißer R.-Streifen m. NaOH auch hellblau-leuchtend. PPy hat nicht reagiert, F-Säure unverändert, vgl. Text weiter oben
9	gelbbraun bis lehmfarbig	dunkelbraun	weißer R.-Streifen m. NaOH auch dunkelbraun
10	rotlila	dunkelgrün	weißer R.-Streifen m. NaOH schmutzig-gelbe Fluoresc.
11	rotlila-braunstichig	dunkelgrün-braun-stichig	weißer R.-Streifen m. NaOH etwas hellere Fluorescenz
12	ziegelbraunrot-leuchtend	dunkelbraungelb	weißer R.-Streifen m. NaOH gleiche Fluorescenz
13	rotlila-schwach blaustichig	blau	weißer R. Streifen m. NaOH ähnlich blaue Fluoresc.
14	kakaobraun, schwach violettstichig	schmutziggelb	weißer R.-Streifen m. NaOH auch schmutzig-gelbe Fl.
15	ziegelrotbraun-leuchtend	gelbgrün	weißer R.-Streifen m. NaOH andere, unbenennbare Fl.
16	purpurschwarz	schwarz	nichts
17	blaulila, schwach rotstichig	gelb	weißer R.-Streifen m. NaOH gelbe Fluorescenz
18	grauschwarz	gelbgrün-schmutzig	weißer R.-Streifen m. NaOH in allen immer gleiche Fluorescenz
19	schmutzig-blaugrau	goldgelb-grünlich	
20	blaulila	schmutzig-weißlich-gelb	
21	rötlich-violett	schmutzig-bläulich	

Der Nachweis der Sulfosäuren ist ein ziemlich empfindlicher: So gelingt es, z. B. Nr. 9 und 11 (die besonders leicht in Wasser löslich sind) in einer Verdünnung von 1:11858 bzw. 1:13071 nachzuweisen, was in Einklang mit den Befunden der I. Mitteilung steht. Ich muß hierbei jedoch betonen, daß mit steigender Verdünnung naturgemäß die Farbintensität des betreffenden PPy-F immer schwächer wird, ebenso seine Fluorescenz an Deutlichkeit verliert. Die in den oben genannten Verdünnungen erhaltenen PPy-F geben aber noch immer einen sehr deutlich erkennbaren NaOH-Umschlag, der mit Säure wieder rückgängig gemacht werden kann. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man bei so niederen Konzentrationen — vorläufig wenigstens — nicht ein bestimmtes Amin erkennen, wohl aber feststellen können wird, daß die betreffende gelöste Substanz ein primäres aromatisches Amin ist.

1b. In alkoholischen Lösungen. Etwa 1prozent. alkoholische Lösungen wurden zum Sieden erhitzt und mit Ameisensäure angesäuert. Als damit PPy-Papiere übergossen wurden, zeigte sich zunächst keine PPy-F-Bildung. Die herausgenommenen Reagenzpapiere verfärbten sich jedoch ziemlich langsam, durchschnittlich nach Ablauf von 12 bis 15 Minuten. Die so erhaltenen PPy-F zeigten etwas andere Farbtöne, sowohl im Tages- als auch im filtrierten UV-Licht, wie aus Tab. III ersichtlich ist. Laugen gegenüber verhalten sich diese PPy-F analog den in wäßrigen Lösungen gebildeten; mit Säuren kann der NaOH-Umschlag wieder rückgängig gemacht werden. PPy-Papiere, behandelt mit den alkoholischen Lösungen von Nr. 5, 8 und 19, zeigen selbst nach 60 Minuten keine Änderung ihrer Eigenfarbe. Die Betrachtung des mit Nr. 5-Lösung behandelten Reagenzpapiers lehrt, daß tatsächlich ein gelbbräunlicher PPy-F gebildet wurde. Das mit Nr. 8-Lösung begossene PPy-Papier besitzt unverändertes PPy, was im Einklang steht mit dem unter 1a Gesagten. Von Nr. 19 ist anzunehmen, daß es unter PPy-Bildung reagiert hat.

Die Isolierung der PPy-F (auch der übrigen, im Rahmen der I. Mitteilung erhaltenen) werde ich später vornehmen müssen.

Tabelle III

Nr.	Farbe der PPy-F	Fluorescenz der PPy-F	Bemerkungen
1	kaffeebraun-rotstichig	schwach rötlich-hellkaffeebraun	Nr. 1 wurde mit und ohne Na-Acetat gelöst
2	lehmfarben bis gelbbraun	kaffeebraun	
3	kaffeebraun (gelbbräunlich mit lila Stich)	braun	
4	wie Nr. 3	violettbräunlich	
5	gelbbräunlich	graubraun	vgl. das im Text Gesagte
6	rotviolettbräunlich	rotbraun-lilastichig	
7	wie Nr. 6	ziegelrotbraun	
8	gelb	gelbbraun-schmutzig	keine PPy-F-Bildung; vgl. Text
9	rotviolett	rotviolett	
10	rotviolett-blaustichig	violett-blaustichig	
11	braunrot-lilastichig	rotviolett	
12	rotviolett	hellrotlila	
13	braun-violettstichig	(hell-)violett	
14	kaffeebraunrötlich	samtbraun	
15	bräunlich-lila	rotbraun	
16	lila-braunrot	braunviolett	
17	braunrot, schwach lilastichig	violett	
18	graubraun-bläulich	blaugrau-bräunlich	
19	gelb	gelbbraun-schmutzig	vgl. Text
20	violett	blau-rotstichig	
21	braun-rotlilastichig	gelbbraun-violettstichig	

2. Reaktion des PPy mit Laugen. Wie für die PPy-F der Laugen-Umschlag charakteristisch ist, so zeigt auch das PPy selbst auf der Faser einen kennzeichnenden Umschlag nach violett. Diese Farbe schlägt unter dem Einfluß von Säuren ins Grünlich-gelbliche um. Eigenartigerweise kann diese Violettfärbung den PPy nur mit NaOH, KOH und $Ca(OH)_2$ erzielt werden, nicht aber mit (auch gesättigten) Lösungen von Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, Na_2HPO_4 und NH_4OH. In letzteren Fällen nur dann, wenn gewisse Mengen von NaOH-(KOH)-Lösung zugefügt wurden. Die Violettfärbung mit NaOH usw. ist nicht beständig; sie verblaßt nach wenigen Minuten. Im filtrierten UV-Licht zeigt sie eine schöne purpurviolette Fluorescenz, auch schon erkennbar, wenn im Tageslicht der Umschlag noch nicht sichtbar ist. Mittels des filtrierten UV-Lichts gelingt der NaOH-Nachweis z. B. in einer Verdünnung von 1:33445, im Tageslicht in einer von 1:25314.

Die diesem Zwecke zuzuführenden PPy-Papiere müssen nach der eingangs gegebenen Vorschrift hergestellt sein, d. h., sie müssen tief kaffeebraune Farbe haben. Denn ganz schwach gelb gefärbte PPy-Papiere geben zwar genügend kräftige PPy-F-Färbungen, aber schwache, zumeist nicht erkennbare Violettfärbungen mit NaOH, KOH und $Ca(OH)_2$.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren zu deren qualitativen Nachweis studiert. Es zeigte sich, daß die PPy-F-Bildung in wäßriger Lösung sofort, in alkoholischer erst nach Herausnahme des behandelten PPy-Papiers allmählich vor sich geht. Die F-Säure reagiert nicht mit PPy, was auf den störenden Einfluß der SO_3H-Gruppe in 7-Stellung schließen läßt.

2. Der Nachweis der Sulfosäuren gelingt bei Verdünnungen von über 1:10000 (vgl. Text). Es kann in solchen Fällen kein bestimmtes, sondern nur allgemein ein primäres, aromatisches Amin nachgewiesen werden.

3. Es wurde eine neue Reaktion des PPy mit NaOH, KOH und $Ca(OH)_2$ festgestellt, die aber nicht gelingt mit Na-carbonat, -borat, Dinatriumphosphat und Ammoniak. Sie besteht in einer vorübergehenden, durch Säuren aufhebbaren, Violettfärbung, die purpurviolett fluoresciert und z. B. NaOH luminescenz-analytisch in einer Verdünnung von 1:33445, im Tageslicht in einer von 1:25314 erkennen läßt.

Herrn o. ö. Prof. Dr. O. Richter sage ich für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank.

Ebenso drängt es mich, der Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau a. M., ihrer Fabrik in Linz a. D. und ihrer Zweigstelle in Prag für die gütige Überlassung einer „Analysen-Quarzlampe“ (Nr. 2722) und für ihre sonstigen zahlreichen Unterstützungen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Neue Vorlage für fraktionierte Destillation bei vermindertem Luftdruck

Von **A. Hanak**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 28. Dezember 1932)

Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Luftdruck soll so durchgeführt werden können, daß die Apparatur beliebig viele Fraktionen gleicher oder verschiedener Größen zu entnehmen gestattet, ohne daß der Gang der Destillation unterbrochen werden müßte oder wesentlich gestört würde. Weiter ist es erwünscht, jede gewonnene Fraktion unmittelbar nach ihrer Fertigstellung entfernen und weiter verarbeiten zu können, was bei solchen Apparaturen unmöglich ist, bei welchen z. B. eine Glocke benutzt wird, unter der sich eine Anzahl drehbar angebrachter Gefäße zum Auffangen der einzelnen Fraktionen befindet, so daß erst die Beendigung der ganzen Destillation abgewartet werden muß, bis die Gefäße herausgenommen werden können. Besonders störend ist das Belassen der Fraktionen unter der Glocke, wenn sie so flüchtige Anteile enthalten, daß unter Einwirkung des verminderten Druckes namhafte Substanzverluste unvermeidlich sind. Ähnliches gilt für Vorlagen, bei welchen drehbare, mehrfach geteilte Anschlußstutzen vorgesehen sind.

Eine Apparatur, die diese Nachteile nicht zeigt und keine hohen Anschaffungskosten verursacht, sei auf Grund der beigefügten Fig. 1 im nachfolgenden besprochen:

Wie ersichtlich, ragt das Ende des Kühlerrohres in einen erweiterten Teil des Apparates hinein, mit dem es durch einen Stopfen verbunden ist. Dieses Verbindungsstück teilt sich nun in zwei Äste. Der eine davon (IV) führt zur Luftpumpe, der andere (III) zur eigentlichen Vorlage. Dieses für den Abfluß des Destillates vorgesehene Glasrohr mündet in einen so durch-

bohrten massiven Glashahn, daß durch seine entsprechende Einstellung abwechselnd eine Verbindung mit je einer der zwei vorgesehenen Vorlagen geschaffen werden kann. Um nach erfolgter Umschaltung das Fläschchen mit der fertigen Fraktion leicht abnehmen zu können, muß der darin noch befindliche Unterdruck beseitigt werden. Das wird durch zwei an dem Hahn angebrachte Kanälchen (K_1 und K_2) bewirkt, die so eingefügt sind, daß sie automatisch mit der Umschaltung auf das andere Gefäß das Einströmen von Luft ermöglichen.

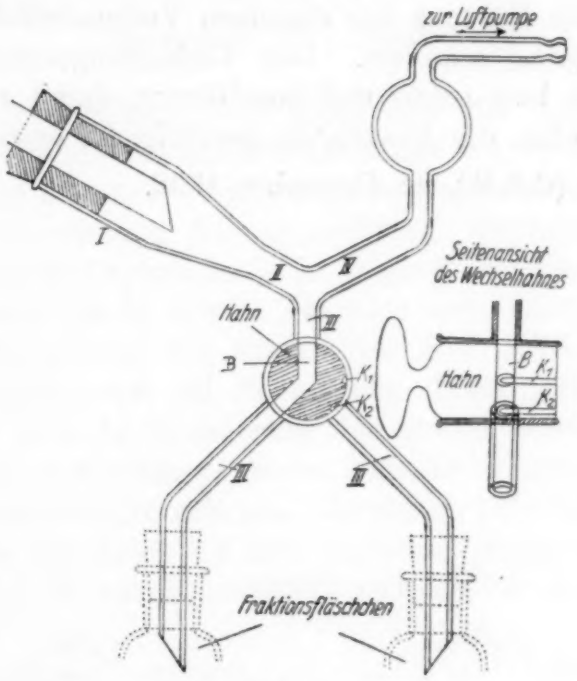


Fig. 1

Form und Größe der als Vorlage benutzten Gläschen ist hier vorteilhafterweise vollkommen nebensächlich, so daß die Vorlagen jeweils zweckentsprechend gewählt werden können. Die Destillation erfolgt ohne Unterbrechung und erfährt durch die Umschaltungen keine nennenswerten Störungen, da ein Absinken des Unterdruckes bei Anschluß des neuen Auffanggefäßes, mit Rücksicht auf die in Betrieb stehende Pumpe und das günstige Verhältnis des Fläschchenvolumens zu jenem der ganzen sonstigen, unter vermindertem Druck stehenden Apparatur, auf ein Minimum beschränkt erscheint.

Als kleinste Abmessungen (innere Weite) der einzelnen Teile seien hier empfohlen: I = mindestens 20 mm, II = 7 mm, III = 5 mm. Die Bohrung des Hahnes soll ebenso weit sein, wie die lichte Weite des Rohres III. Präzisionsarbeit erfordert die Anbringung der drei Röhrenäste an dem Hahn. Der von den beiden schrägen Abflußröhren mit der senkrechten gebildete Winkel muß genau gleich sein, damit nach beiden Seiten hin die Bohrung des Hahnes genau anschließt. Um die Zerbrechlichkeit herabzusetzen, empfiehlt sich die Verwendung stärkeren Glases, was allerdings wieder eine besonders gute und langsame Kühlung der einzelnen Verbundstücke während der Anfertigung erfordert. Das Verbindungsstück zwischen I und II sei lang genug und kegelförmig, damit ein ungehindertes Abfließen des Destillates gewährleistet erscheint.

Brünn (C.S.R.), im Dezember 1932.

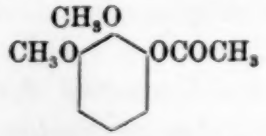
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

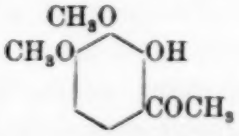
Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 2. Januar 1933)

Die Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe bei Phenolen insbesondere durch die Arbeiten von Fries[1]), Rosenmund[2]) und Auwers[3]) brachte große Fortschritte in der präparativen Darstellung der aromatischen Oxyketone; wurden doch zahlreiche Oxyketone leicht zugänglich. Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in diesem Journale zwei Untersuchungen[4]), die die Wanderung des Acetyls bei dem 1,3-Dimethylpyrogallol betrafen, und als Fortsetzung dieser Arbeiten untersuchte ich auch die Wanderung des Acetyls bei anderen Polyoxyphenolen und gelangte so zu einfachen Darstellungsweisen von interessanten Oxyketonen. Zunächst untersuchte ich die Wanderung des Acyls bei dem isomeren Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol (I) in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von

I 

II 

Aluminiumchlorid und stellte die ausschließliche Bildung des 3,4-Dimethoxygallacetophenons (II)[5]) fest. Die Umlagerung des Acetylmonomethylresorcins (III) führte zur gleichzeitigen Iso-

---

[1]) Fries u. Finck, Ber. **41**, 4271 (1908).

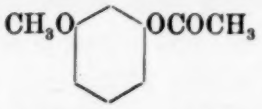
[2]) Rosenmund u. Schnur, Ann. Chem. **460**, 56 (1928); Rosenmund u. Lohfert, Ber. **61**, 2601 (1928).

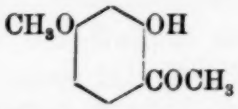
[3]) Ber. **61**, 416 (1928); **61**, 1495 (1928); Ann. Chem. **464**, 293 (1928).

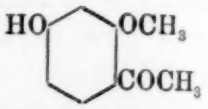
[4]) Dies. Journ. [2] **118**, 314 (1928); **121**, 255 (1929).

[5]) Kostanecki u. David, Ber. **36**, 127 (1903).

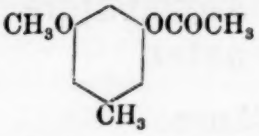
lierung des wasserdampfflüchigen Paeonols (IV) und des nichtflüchtigen Isopaeonols (V).

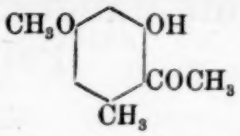
III 

IV 

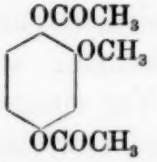
V 

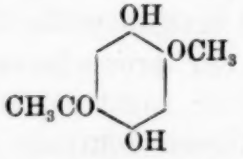
Bei dem Acetylmonomethylorcin (VI) konnte die ausschließliche Bildung des Acetoevernons (VII) festgestellt werden. Das

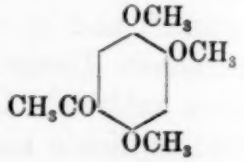
VI 

VII 

durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd aus Vanillin nach Dakin[1]) gewonnene Monomethyloxyhydrochinon liefert ein Diacetylderivat (VIII), aus welchem bei der Umlagerung nur ein Keton das Aceto-4-methyl-oxyhydrochinon (IX) entsteht.

VIII 

IX 

X 

Daß der Verbindung diese Konstitution zukommt, konnte mit Sicherheit dadurch bewiesen werden, daß sie bei der vollständigen Methylierung in das Acetotrimethyloxyhydrochinon (X) von Tambor und Reigrodski[2]) überging. Beim Acetylguajacol trat in geringem Maße Wanderung der Acylgruppe bei gewöhnlicher Temperatur ein; jedoch ist in diesem Falle zweckmäßiger die Umlagerung mittels Zinkchlorid nach F. Reichstein[3]) bei erhöhter Temperatur zu bewerkstelligen; die Ausbeuten an Oxyketonen sind dann viel besser.

Schließlich prüfte ich noch das Verhalten der Diacetyl-3,5-dioxybenzoesäure bei 70° unter den genannten Versuchsbedingungen, ohne eine Wanderung der Acylgruppe in den Kern beobachten zu können.

Experimenteller Teil

Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol

Nach meinen früheren Angaben[4]) methylierte ich Pyro-

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 477 (1909).
[2]) Ber. **43**, 1965 (1910). [3]) Helv. chim. Acta **10**, 392 (1927).
[4]) Dies. Journ. [2] **89**, 304 (1914).

gallolcarbonsäure mittels Dimethylsulfat zur 3,4-Dimethylpyrogallolcarbonsäure und spaltete das Carboxyl durch längeres Erhitzen im Ölbade. Aus 50 g Carbonsäure wurden 13,5 g reines 1,2-Dimethylpyrogallol vom Sdp.$_{750}$ 233—234° erhalten.[1]) Es wurde zunächst im Vakuum und dann nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Zur Acetylierung wurden 28 g Dimethyläther mit 40 g Acetylchlorid $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und ging bei 11 mm bei 139—140° als farbloses Öl über. Ausbeute 31 g.

3,354 mg Subst.: 7,521 mg CO_2, 1,872 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber. C 61,22	H 6,12
	Gef. „ 61,15	„ 6,19

Die Umlagerung wurde wie folgt bewerkstelligt:

20 g Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol wurden in 100 g trockenem Nitrobenzol gelöst und unter Eiskühlung mit 12 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid im Laufe einer $^1/_2$ Stunde portionenweise versetzt. Der Kolben wurde mit einem Quecksilberverschluß versehen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf viel Eis gegossen, mit 160 ccm 20 prozent. Salzsäure angesäuert und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit 7 prozent. Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Lösung dann unter Kühlung mit 80 ccm 20 prozent. Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Produkt wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Produkt wurde auf Tonteller getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 12,2 g. Schmp. 78—79°, entsprechend den Angaben von Kostanecki und David[2]) über 3,4-Dimethoxygallacetophenon (II)

3,887 mg Subst.: 8,705 mg CO_2, 2,169 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber. C 61,22	H 6,12
	Gef. „ 61,07	„ 6,20

[1]) Herzig u. Pollak, Ber. 36, 661 (1903).
[2]) A. a. O.

Paeonol und Isopaeonol

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Resorcinmonomethylätheracetat ist schon von Wallach u. Wüsten[1]) dargestellt worden, die den Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei 254—256° angaben.

Man stellt die Verbindung am bequemsten durch Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Resorcinmonomethyläther und Acetylchlorid auf dem Wasserbade dar und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei das Produkt als farbloses Öl bei 11 mm Druck und 125—126° überging.

20 g Acetylmonomethylresorcin wurden in 100 g Nitrobenzol gelöst und mit 12 g Aluminiumchlorid, genau wie oben beschrieben, umgelagert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei das Paeonol mit Wasserdämpfen überging und bald erstarrte. Es wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g. Schmp. 50°.

3,725 mg Subst.: 8,870 mg CO_2, 2,015 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_3$	Ber. C 65,06	H 6,02
	Gef. „ 64,93	„ 6,00

p-Nitrophenylhydrazon: 1 g Paeonol wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm, 50 %) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt, dann kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon aus. Rote Nadeln aus Alkohol, Schmp. 238—239°.

4,011 mg Subst.: 0,5121 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$	Ber. N 13,95	Gef. N 14,06

Das im Destillationskolben zurückbleibende Produkt wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Tonteller gepreßt, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert schmolz das Produkt bei 138° entsprechend den Angaben von Hoesch[2]) für das Isopaeonol. Das Keton gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Ausbeute 2,2 g.

---

[1]) Ber. **16**, 152 (1883).
[2]) Ber. **48**, 1122 (1915).

3,210 mg Subst.: 7,642 mg CO_2, 1,762 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_3$	Ber. C 65,06	H 6,02
	Gef. „ 64,92	„ 6,09

Acetoevernon

Das Monomethylorcin wurde aus Orcin und Dimethylsulfat nach den Angaben von Heinrich und Nachtigall[1]) gewonnen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Siedepunkt 256°.

Zur Darstellung des Acetylderivates wurden 10 g Monomethylorcin mit 10 g Acetylchlorid auf dem Wasserbade unter Rückfluß $^1/_4$ Stunde lang erwärmt und dann das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, wobei das Acetylmonomethylorcin unter 11 mm Druck bei 138—140° überging.

3,327 mg Subst.: 8,124 mg CO_2, 2,035 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,66	H 6,66
	Gef. „ 66,57	„ 6,79

6 g Acetylmonomethylorcin wurden in 30 g Nitrobenzol gelöst, unter Eiskühlung mit 4 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und wie oben beschrieben verarbeitet. Das Rohprodukt wurde der Dampfdestillation unterworfen und lieferte 3,1 g Keton. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz das Produkt bei 79° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit dem Acetoevernon.[2])

3,135 mg Subst.: 7,642 mg CO_2, 1,850 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,66	H 6,66
	Gef. „ 66,46	„ 6,55

2,5-Dioxy-4-methoxy-1-acetophenon

Das nötige 1,4-Dioxy-2-methoxybenzol wurde nach Dakin[3]) dargestellt. 10 g Vanillin wurden in 57,5 ccm n-Natronlauge gelöst und mit 75 ccm 3 prozent. Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wurde die Lösung mit Natriumbicarbont versetzt und öfters mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit konz. Bisulfitlösung von even-

[1]) Ber. **36**, 889 (1903).
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.

tuell unverändert gebliebenem Vanillin befreit, mit Natriumsulfat getrocknet und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute 4 g. Schmp. 82—83°, wie von Dakin[1]) angegeben.

Zur Umwandlung ins Diacetylprodukt wurden 10 g des Phenols mit 20 g Acetylchlorid $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Produkt unter 11 mm Druck bei 175—176° überging und bald erstarrte. Farblose Blättchen aus Ligroin. Schmp. 95—96°.

3,858 g Subst.: 8,321 g CO_2, 1,908 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_5$	Ber. C 58,92	H 5,35
	Gef. „ 58,78	„ 5,44

14 g Diacetylmethyloxyhydrochinon wurden in 70 g Nitrobenzol gelöst, mit 9 g gepulvertem Aluminiumchlorid unter Kühlung versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Das auf früher genau angegebene Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch lieferte 4,3 g Keton, das zunächst auf Tonteller getrocknet wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton einige Male aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und bildet dann farblose Nadeln, die bei 165—166° schmelzen.

4,221 mg Subst.: 9,195 mg CO_2, 2,165 g H_2O.

$C_9H_{10}O_4$	Ber. C 59,34	H 5,49
	Gef. „ 59,39	„ 5,69

Zur näheren Charakterisierung des 2,5-Dioxy-4-methoxy-1-acetophenons wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt. 1 g Oxyketon wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm, 50%) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Hydrazon aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Rote Nadeln, die bei 255—256° u. Zers. schmelzen.

3,569 mg Subst.: 0,4218 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{15}H_{15}O_5N_3$	Ber. N 13,24	Gef. N 13,34

Zur Konstitutionsvermittlung wurde das Oxyketon wie folgt vollständig methyliert. 1 g Oxyketon wurde in 30 ccm

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 42, 492 (1920); Will, Ber. 21, 606 (1888).

Alkohol gelöst und 5 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Zur heißen Lösung wurde durch den Rückflußkühler eine Lösung von 4,5 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser auf einmal hinzugegeben. Nachdem die sehr heftige Reaktion vorüber war, wurde die Lösung aufgekocht, mit 5 ccm Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge Natronlauge versetzt. Schließlich wurde nochmals Natronlauge hinzugefügt und $^1/_4$ Stunde lang erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung 2 mal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Von der getrockneten ätherischen Lösung wurde das Lösungsmitel abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bald und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Das Produkt schmolz bei 102—103° und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem Acetotrimethyloxyhydrochinon von Tambor und Reigrodski.[1])

3,787 mg Subst.: 8,712 mg CO_2, 2,317 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O_4$	Ber. C 62,85	H 6,66
	Gef. „ 62,71	„ 6,78

Hiermit ist die Stellung der Acetylgruppe mit Sicherheit erwiesen.

Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern 0,4 g eines Produktes, das zur weiteren Reinigung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln, die bei 111—112° schmelzen und sich als 4,5-Dimethoxy-2-oxy-1-acetophenon erwiesen.

3,618 mg Subst.: 8,131 mg CO_2, 2,050 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber. C 61,22	H 6,12
	Gef. „ 61,27	„ 6,29

Bei der Untersuchung des Acetylguajacols trat bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Wanderung der Acylgruppe ein; in diesem Falle ist nach Reichstein[2]) zweckmäßiger, die Umlagerung bei höherer Temperatur durch Zinkchlorid zu bewerkstelligen.

Schließlich wurde noch die Metadioxybenzoesäure untersucht, zu welchem Zwecke deren noch nicht beschriebener Di-

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

acetylderivat hergestellt wurde. 30 g Metadioxybenzoesäure wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid übergossen, einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugefügt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, abfiltriert und aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 156—157° schmelzen.

4,331 mg Subst.: 8,831 mg CO_2, 1,675 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_6$	Ber. C 55,46	H 4,20
	Gef. „ 55,59	„ 4,29

Zu der nitrobenzolischen Lösung von Aluminiumchlorid wurde bei 70° nach und nach die Diacetylmetadioxybenzoesäure hinzugefügt und einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte daraus nur Metadioxybenzoesäure vom Schmp. 228° (aus Eisessig) erhalten werden.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

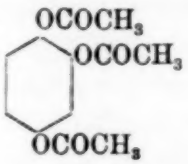
Die Synthese des Acetooxyhydrochinons

Von **F. Mauthner**

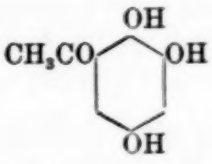
(Eingegangen am 2. Januar 1933)

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Wanderungen der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen führten mich auch zur Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe beim Triacetyloxyhydrochinon.[1]) Läßt man Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf in Nitrobenzol gelöstes Triacetyloxyhydrochinon (I) längere Zeit einwirken, so erfolgt Wanderung einer Acetylgruppe in den Kern, und es entsteht Acetooxyhydrochinon (II):

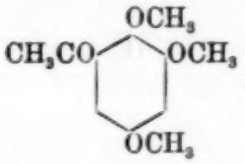
I



II



III



Die Konstitution der Verbindung konnte dadurch festgestellt werden, daß die Verbindung durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat in das Acetotrimethyloxyhydrochinon (III) von Tambor und Reigrodski[2]) übergeführt wurde. Dieselbe Verbindung konnte auch nach der Hoeschschen Synthese aus Oxyhydrochinon und Acetonitril in schlechter Ausbeute erhalten werden.

---

[1]) Bei der Einwirkung von Eisessig auf Triacetyloxyhydrochinon nach der Neuckischen Reaktion erhielten Bargellini und Avrutin zwei Verbindungen, eine weiße (Schmp. 165—166°) und eine rote (Schmp. 200—202°). Gazz. chim. ital. 40 II, 37 (1910); Chem. Zentralbl. 1911 I, 217.

[2]) Ber. 43, 1965 (1910).

Experimenteller Teil

Aceto-oxyhydrochinon

20 g Triacetyloxyhydrochinon wurden in 100 g wasserfreiem Nitrobenzol gelöst und unter Eiskühlung im Laufe $^1/_2$ Stunde mit 12 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung wurde 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung auf viel Eis gegossen, mit konz. Salzsäure versetzt und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Gemisch zur Entfernung des Nitrobenzols 4 Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen. Neben dem Nitrobenzol ging eine gelb gefärbte Substanz über (0,2 g), die aus Wasser umkrystallisiert bei 182—183° schmolz. Der im Kolben zurückbleibende Anteil wurde dreimal mit Äther extrahiert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden 24 Stunden lang auf Tonteller trocknen gelassen. Ausbeute 3,7—5,7 g. An warmen Sommertagen waren die Ausbeuten am besten. Dann wurde die Substanz zweimal aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und schließlich noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

3,917 mg Subst.: 8,190 mg CO_2, 1,720 mg H_2O.

$C_8H_8O_4$	Ber. C 57,14	H 4,76
	Gef. „ 57,00	„ 4,87

Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 206—207°, leicht löslich in Alkohol und in warmem Eisessig, sehr schwer löslich in heißem Benzol.

p-Nitrophenylhydrazon. 1 g Keton wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm 50prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 241 bis 242° u. Zers.

3,829 mg Subst.: 0,4875 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_5$	Ber. N 13,8	Gef. N 13,9

Triacetylprodukt. 1 g Keton wurde in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 ccm Acetylchlorid versetzt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und mit viel Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Acetylprodukt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 106 bis 107° schmelzen.

4,919 mg Subst.: 10,290 mg CO_2, 2,140 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}N_7$	Ber. C 57,14	H 4,76
	Gef. „ 57,00	„ 4,83

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Keton mit Dimethylsulfat wie folgt methyliert:

1 g Keton wurde in 30 ccm Alkohol gelöst und 5 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Zur heißen Lösung gibt man auf einmal eine Lösung von 4,5 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde die Lösung nochmals aufgekocht, 5 ccm Dimethylsulfat und die gleiche Menge Natronlauge hinzugefügt. Schließlich wurde nochmals dieselbe Menge Natronlauge hinzugegeben und 15 Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Hierauf wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Die Substanz schmolz bei 102—103° und erwies sich identisch mit dem Acetotrimethyloxyhydrochinon.[1])

Das Acetooxyhydrochinon konnte auch nach der Hoeschschen Synthese wie folgt dargestellt werden: 3 g Acetonitril und 2,5 g Oxyhydrochinon wurden in 25 ccm absolutem Äther gelöst und 1 g geschmolzenes Zinkchlorid zugesetzt. Dann wurde in die Lösung 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Salzsäuregas eingeleitet, anschließend auf 30 bis 40° erwärmt und bei dieser Temperatur noch 4 Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem unter Kühlung 30 ccm Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugefügt waren, wurde es

[1]) A. a. O.

einige Male mit Äther durchgeschüttelt. Die Lösung wurde dann $^1/_2$ Stunde lang im Sieden gehalten und auf ein kleines Volumen eingedampft. Am nächsten Tage wurden die ausgeschiedenen Krystalle filtriert und auf Ton getrocknet. Ausbeute 0,3 g. Das Präparat ist noch sehr dunkel gefärbt und wird zur weiteren Reinigung mehrmals aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Die Verbindung und daraus dargestelltes p-Nitrophenylhydrazon wurden mit den früher dargestellten Verbindungen identifiziert.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Kondensationen einiger Hydantoine mit Parabansäuren

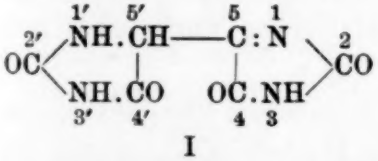
Von **Heinrich Biltz** und **Fritz Lachmann**

(Eingegangen am 16. Januar 1933)

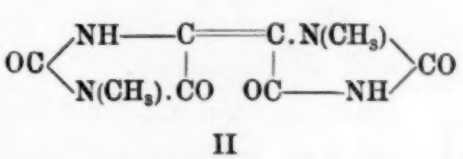
Vor etwa 10 Jahren hatte R. Lemberg hier gefunden, daß beim Verschmelzen von 1-Methyl-hydantoin und Methylparabansäure Kondensation erfolgt. Der unter Austritt eines Mols Wasser entstandene Stoff $C_8H_8O_4N_4$ wurde als eine Verknüpfung zweier Hydantoinsysteme durch Doppelbindung an den Stellen 5 aufgefaßt. Einige Vorversuche machten wahrscheinlich, daß die Kondensation auf weitere Hydantoine und Parabansäuren ausgedehnt werden kann. Zur näheren Untersuchung vereinigten wir uns.

Zahlreiche Versuche mit Hydantoin und seinen Methylderivaten einerseits, anderseits mit Parabansäuren und ihren Methylderivaten lehrten uns, daß eine glatte Kondensation außer bei dem genannten Paare nur noch bei Hydantoin und Parabansäure selbst durchführbar war; in geringem Umfange anscheinend auch bei 3-Methyl-hydantoin und Methylparabansäure. Zwei Substituenten am Stickstoff einer der beiden Komponenten oder in ihnen beiden hinderten.

Dem aus Hydantoin und Parabansäure erhaltenen Stoff weisen wir die Formel I zu. Sie steht mit der Tatsache



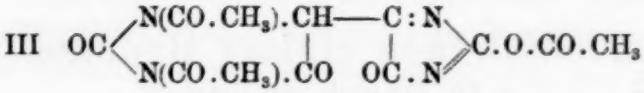
I



II

im Einklang, daß sie drei umsetzungsfähige Wasserstoffatome enthält, die durch Methyl oder Acetyl ersetzt werden konnten. Die drei Methyle stehen sicher am Stickstoff; sie konnten unter

den Bedingungen der Zeiselschen Methoxylbestimmung nicht abgespalten werden. Von den Acetylen sitzt eines lockerer: es tritt unter dem Einfluß kochenden Alkohols aus. Im Einklange mit neueren Erfahrungen[1]) nehmen wir an, daß es am Sauerstoff gebunden ist, woraus sich die Formel III ergibt.



Möglich wäre auch, daß sich die am Stickstoff stehenden Acetyle auf beide Ringe verteilen, und das am Sauerstoff befindliche Acetyl im linken Ringsystem steht. Für beide Möglichkeiten wären Gründe anzuführen.

Für Formel I spricht des weiteren, daß der Stoff bei Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd nur 1 Mol. Parabansäure liefert, und sein Trimethylderivat nur 1 Mol. Dimethyl-parabansäure ergibt, die beide dem linksgezeichneten Kern entstammen. Entsprechend liefert Reduktion mit Jodwasserstoff nur 1 Mol. Hydantoin. Auf Grund einer freundlichen Beratung durch Herrn Prof. Dr. R. Stelzner ist der Name Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5′ gewählt.

Anders verhält sich das Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure. Wir weisen ihm die Formel II zu und nennen es Dimethyl-Dihydantyliden-5,5′. Es enthält noch zwei umsetzungsfähige Wasserstoffatome an Stickstoff, die durch Methyl oder Äthyl ersetzt werden können. Für den symmetrischen Aufbau und das Vorhandensein zweier Hydantoinsysteme spricht, daß Oxydation der Tetramethylverbindung glatt 2 Mol. Dimethyl-parabansäure ergibt. Schließlich konnte die C.C-Doppelbindung zwischen den Hydantoinkernen durch Anlagerung zweier Methoxyle sichergestellt werden. Bei Acetylierung wurde aber nur 1 Acetyl aufgenommen.

Über die Stellung der 2 Methyle in unserem Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure ist zu sagen, daß das eine Methyl — nämlich das aus dem 1-Me-

---

[1]) H. Biltz, H. Pardon, dies. Journ. [2] 134, 330 (1932).

thyl-hydantoin stammende — sicher an 1 steht. Unsicher ist die Stellung des zweiten Methyls. Für seine Stellung an 1′ kann angeführt werden, daß nur bei dieser Stellung eine der Formel I entsprechende Anordnung der Doppelbindung unmöglich ist. Für Stellung 3′ spräche, daß die dann unsymmetrische Verteilung der Methyle in den beiden Hydantoinsystemen die Existenz nur einer Mono-acetylverbindung verständlich machen würde. Ferner die Erfahrung, daß Dimethyl-parabansäure bei den Bedingungen, unter denen Parabansäure und Methyl-parabansäure zu wirken vermögen, zu einer Kondensation mit Hydantoinen nicht fähig ist. Daraus könnte man schließen, daß ein $N(CH_3)$ in der Parabansäure das benachbarte CO zur Kondensation weniger fähig macht, daß somit — wie gezeichnet — in Formel II das eine Methyl in 3′, und nicht in 1′ anzunehmen ist. Daß ein an N stehendes Methyl den Sauerstoff eines benachbarten CO weniger reaktionsfähig machen kann, steht im Einklange mit theoretischen Anschauungen, über die demnächst ausführlich berichtet werden soll. Für einen sicheren Entscheid der Stellungsfrage reichen die Tatsachen noch nicht aus.

Da bei der Bildung der Dimethylverbindung aus 1-Methylhydantoin das Sauerstoffatom der Methyl-parabansäure aus Stellung 4 oder 5 austritt und die Kondensation ermöglicht, nehmen wir entsprechendes auch für die Kondensation von Hydantoin und Parabansäure an. Damit scheidet eine Formulierung aus, bei der die Parabansäure mit ihrem Kohlenstoffatom 2 an den Hydantoinkern tritt. Eine solche Formel würde vier reaktionsfähige NH enthalten, kommt also nicht in Betracht, da nur deren drei nachweisbar sind.

Die Siemonsensche Iso-allitursäure[1]) stellt eine andere Verknüpfung zweier Hydantoinringe dar; bei ihr ist die Stellung 5 des einen mit dem Stickstoff in 1 des anderen Hydantoins verknüpft. Die Iso-allitursäure ist um H_2 reicher als unser Dehydro-Dihydantyl; sie schmilzt bei 258—260° unter Zersetzung, also um 36—38° höher als unser ohne Zersetzung schmelzender Stoff.

---

[1]) L. Siemonsen, Ann. Chem. **333**, 117 ff. (1904).

Versuche

Kondensation von Hydantoin und Parabansäure

Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5′

Ein inniges Gemisch von 5 g Hydantoin und 5 g Parabansäure wurde im Ölbade während $1^1/_2$ Stunden auf 160° erhitzt. Die rote Schmelze wurde gepulvert und in einem Extraktionsapparat mit Aceton ausgezogen, was 40—50 Stunden in Anspruch nahm. In der Extraktionshülse blieb etwas dunkelrote Masse, bei deren Aufarbeitung nur ein wenig Hydantoin zurückerhalten werden konnte. Die Acetonauszüge hinterließen rund 5,5 g Rohprodukt.

Einige Versuche, die Ausbeute weiter zu verbessern, führten nicht zum Ziele. Eine Erhöhung der Temperatur vermehrte die Menge roten Nebenprodukts; bei tieferer Temperatur setzten sich die Ausgangsstoffe nur unvollkommen um. Wurde Chlorwasserstoff in die Schmelze geleitet, so bildete sich reichlich Ammoniumchlorid. Eine Umsetzung blieb aus, als Hydantoin und Parabansäure mit Eisessig im Rohre 2 Stunden auf 180° erhitzt wurden; bei 220° erfolgte weitgehende Zersetzung.

Das Rohprodukt wurde mehrfach aus der 12—15fachen Menge Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, wobei die Ausbeute auf 70% des Rohproduktes sank. Sehr kleine Täfelchen mit rechteckigem Umriß. Schmp. 222° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ein Gemisch mit Parabansäure schmolz bei 178°.

Spätere Versuche lehrten, daß das lästige Ausziehen mit Aceton erspart werden kann, ohne daß die Ausbeute wesentlich sinkt. Gemische von 5 g Hydantoin und 7 g Parabansäure wurden, wie oben beschrieben, in zwei Portionen verschmolzen. Das Rohprodukt wurde unter Zugabe von Tierkohle aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5 g. Durch mehrfache Wiederholung des Umkrystallisierens wurde ein reines Präparat erhalten.

0,1315 g Subst.: 0,1775 g CO_2, 0,0299 g H_2O. — 0,0994 g Subst.: 24,85 ccm N (19°, 755 mm, 23prozent. KOH).

$C_6H_4O_4N_4$	Ber. C 36,7	H 2,1	N 28,6
	Gef. „ 36,8	„ 2,5	„ 28,5

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Wasser; weniger in Methylalkohol; noch weniger in Äthylalkohol, Aceton; kaum

in Essigester, Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Toluol. Laugen nahmen ihn unter Salzbildung sehr leicht zu einer tiefgelben Lösung auf; bei Verwendung von wenig 20prozent. Natronlauge krystallisierte ein Natriumsalz aus. Gegen Säuren ist der Stoff beständig; so veränderte er sich mit konz. Salzsäure weder beim Abrauchen auf dem Wasserbade noch bei $1^1/_2$ stündigem Kochen. Bei Unterdruck läßt er sich fast ohne Zersetzung sublimieren.

Oxydation zu Parabansäure. Zwei Proben von 0,6498 g und 0,7908 g wurden zweimal mit 5 ccm konz. Salpetersäure und dann noch zweimal mit Wasser auf dem Wasserbade abgeraucht. Durch Ausziehen mit Äther wurde eine sirupöse Beimengung entfernt, und dann mehrfach abwechselnd aus Wasser und Alkohol sorgfältig umkrystallisiert. Dabei wurden 0,380 g und 0,456 g Parabansäure vom Schmp. 208—210°, Mischschmelzpunkt ebenso, erhalten. Für Bildung eines Mols Parabansäure berechnen sich 0,378 g und 0,460 g.

Eine Lösung von 0,1955 g Substanz in 5 ccm Eisessig wurde mit 5 ccm Chromsäurelösung nach Beckmann 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erwärmt. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mehrfach in gleicher Weise mit Wasser abgeraucht. Beim Ausziehen mit Alkohol blieb die Hauptmenge unorganischer Salze zurück. Schließlich wurde der Abdampfungsrückstand des alkoholischen Auszuges reichlich mit Äther ausgezogen, und die so gereinigte Parabansäure als Disilbersalz zur Auswaage gebracht; erhalten wurde 0,273 g; ber. für 1 Mol. Parabansäure 0,327 g $C_3O_3N_2Ag_2$.

Auch mit Wasserstoffsuperoxyd wurde 1 Mol. Parabansäure erhalten. 0,4517 g Substanz wurde mit 10 ccm Eisessig, zu dem nach und nach dreimal je 2 ccm Perhydrol gegeben wurden, 6 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet, und die krystallinisch verbleibende Parabansäure als Disilbersalz ausgewogen. Erhalten wurde 0,715 g; ber. 0,756 g. Als 0,8134 g Substanz mit Eisessig und Perhydrol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht wurden, entstand bei gleicher Aufarbeitung 1,215 g Disilbersalz; ber. 1,360 g. Bei einem weiteren Versuche wurde eine

Lösung von 0,5668 g Substanz in 20 ccm Eisessig 8 Stunden unter mehrfacher Zugabe von je 5 ccm Perhydrol unter Rückfluß gekocht. Ausbeute 0,926 g Disilbersalz, ber. 0,947 g.

Reduktion zu Hydantoin. 0,6578 g Substanz wurden auf dem Wasserbade mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von wenig Phosphoniumjodid reduziert. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Bleicarbonat und Bleioxyd von Jod und Phosphorsäure, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und bei Unterdruck eingedampft. Der mit Schmiere durchsetzte Krystallrückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0,253 g Hydantoin; ber. für 1 Mol. Hydantoin 0,336 g. Das Hydantoin wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sichergestellt.

Natriumsalz. 1 g Substanz ging beim Stehen mit alkoholischer Natriumhydroxydlösung in das feste Natriumsalz über. Zur Reinigung wurde aus 5 ccm natriumhydroxydhaltigem Wasser umkrystallisiert. Gelbliche Täfelchen. Schmelzpunkt etwa 140° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,0931 g Subst.: 0,0252 g Na_2SO_4. — 3,650 mg Subst: 0,603 ccm N (18°, 755 mm).

$C_6H_3O_4N_4Na.4H_2O$	Ber. N	8,5	Na	19,2
	Gef. „	8,8	„	19,3

Hiernach liegt das Tetrahydrat eines Mono-natriumsalzes vor. Das Wasser unmittelbar zu bestimmen, gelang nicht, weil mit der Wasserabgabe schon Zersetzung begann.

Zur Feststellung, daß die organische Substanz bei der Salzbildung nicht verändert wird, wurde eine wäßrige Lösung von 0,48 g Rohprodukt mit Salzsäure angesäuert und im Vakuumexsiccator eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen. So wurde 0,33 g (ber. 0,32 g) zurückerhalten, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° (k. Th.) schmolz; ebenso Mischschmelzpunkt.

In Tastversuchen wurde ein Kaliumsalz hergestellt; lange beiderseits abgeschrägte Prismen. Ein Ammoniumsalz kam als kugelige Aggregate, Schmelzpunkt etwa 240° unter Braunfärbung. Mit Kupfer-Ammoniaksulfatlösung kamen kugelige, aus feinen Prismen bestehende Verwachsungen, die sich an der Luft verfärbten.

Methylierung mit Diazomethan zu Trimethyl-3,1′,3′-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5′

Eine Methylierung mit Diazomethan, das in der bis vor kurzem üblichen Weise aus Nitroso-methyl-urethan bereitet war, verlief sehr langsam. 1 g brauchte 15malige Zugabe von Diazomethanlösung, bis keine weitere Umsetzung mehr eintrat. Eine wesentliche Beschleunigung wurde erreicht, als 10 ccm Methylalkohol zugesetzt wurden; viermalige Behandlung mit Diazomethan genügte jetzt. Die Umsetzungsdauer verringerte sich schließlich auf 1—$1^1/_2$ Tag, als unter Zugabe von etwas Methylalkohol mit Diazomethanlösung, die aus Nitrosomethylharnstoff hergestellt und konzentrierter war, methyliert wurde.

Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ. Umkrystallisiert wurde aus der 10fachen Menge Alkohol. Schwach gelbstichige, kugelige Aggregate sehr kleiner Prismen. Schmelzpunkt 175—176° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,0937 g Subst.: 0,1562 g CO_2, 0,0374 g H_2O. — 0,1109 g Subst.: 23,1 ccm N (18°, 755 mm, 23prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$	Ber. C 45,4	H 4,2	N 23,5
	Gef. „ 45,5	„ 4,5	„ 23,8

Leicht löslich in Wasser; gut löslich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigester; wenig in Aceton, Chloroform, Benzol; kaum in Äther, Petroläther, Toluol. Beim Abrauchen oder bei 3stündigem Kochen mit konz. Salzsäure veränderte sich der Stoff nicht. Ebensowenig veränderte er sich bei Einwirkung von Chlor auf sein Gemisch mit Methylalkohol. Aber Laugen lösten ihn zu gelber Lösung und zersetzten ihn langsam schon bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Ammoniak und Methylamin. Beständig ist das Trimethylprodukt auch gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Nach 4 Stdn. wurde die angewandte Menge zurückerhalten. Eine Acetylierung erfolgte nicht, also fehlt ein reaktionsfähiger Wasserstoff. Methoxyl enthält der Stoff nicht. Ein Versuch nach der Methode Zeisel-Vieböck spaltete kein Methyl ab. Alles Methyl steht also am Stickstoff.

Oxydation. 0,3811 g Substanz wurde auf dem Wasserbade mit 5 ccm konz. Salpetersäure und dann zweimal mit Wasser abgeraucht. Der trockne Rückstand wurde mit Chloro-

form ausgekocht. Die Chloroformauszüge hinterließen 0,240 g Dimethyl-parabansäure; ber. für 1 Mol. 0,227 g. Die Dimethyl-parabansäure wurde an ihrer typischen Krystallform, am Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt.

Triacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5′

5 g Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5′ wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunde im Kochen gehalten. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zweimal in gleicher Weise mit Essigester abgeraucht. Es blieb eine mit Sirup durchsetzte Krystallmasse, die beim Verreiben mit Äther fest wurde. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol, weniger bequem aus Äthylalkohol; längeres Kochen ist dabei zu vermeiden. Gestreckte, vierseitige, beiderseits dachförmig endigende, gut ausgebildete Prismen. Ausbeute 4,5 g. Schmp. 95—96°.

0,1261 g Subst.: 0,2055 g CO_2, 0,0398 g H_2O. — 0,1400 g Subst.: 21,2 ccm N (21°, 760 mm, 23prozent. KOH).

$C_{12}H_{10}O_7N_4$	Ber. C 44,7	H 3,1	N 17,4
	Gef. „ 44,5	„ 3,5	„ 17,2

Sehr reichlich löslich in Eisessig, Aceton, Wasser; etwas weniger in Äthyl- und Methylalkohol; noch weniger in Chloroform, Petroläther; schwer in Benzol, Toluol; kaum in Äther.

Verseifung. 0,6235 g wurden mit 20 ccm entwässertem Alkohol unter wiederholter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure im Kochen erhalten. Als nach etwa 25 Minuten Kochens kein Essigester mehr zu riechen war, wurde eingedampft und gewogen, und die Behandlung wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Schließlich wurde zur Entfernung aller Salzsäure mit Alkohol abgeraucht. Der Gewichtsverlust betrug 0,212 g, was einer Abspaltung der drei Acetyle (0,244 g) entspricht. Der Rückstand erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das acetylfreie Kondensationsprodukt.

Diacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5′

Eine Lösung von 0,8873 g Triacetylverbindung in 20 ccm entwässertem Alkohol wurde $^1/_2$ Stunde gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand wurde gewogen und die Behand-

lung wiederholt. Eine weitere Gewichtsabnahme trat dabei nicht ein. Die Abnahme des Gewichtes um 0,115 g entspricht dem Austreten von einem Acetyl (ber. 0,116 g). Umkrystallisiert wurde aus der etwa 8fachen Menge Alkohol. Sehr feine Prismen. Schmp. 152° (k. Th.).

2,577, 1,292 mg Subst.: 0,443, 0,218 ccm N (18°, 19°, 758, 762 mm).

$C_{10}H_8O_6N_4$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,1, 19,7

Der Stoff löste sich sehr leicht in Eisessig, Wasser; leicht in Aceton; etwas weniger in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester. Kaum in Benzol, Toluol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan.

Verseifung. In der oben beschriebenen Weise wurden die zwei Acetyle mit Alkohol und Salzsäure abgespalten. Eine Probe von 0,2626 g verlor dabei 0,075 g; ber. für zwei Acetyle 0,079 g. Der Rückstand erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das Kondensationsprodukt aus Hydantoin und Parabansäure.

Kondensation von 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure

Dimethyl-Dihydantyliden-5,5′

(Unter Benutzung der Vorversuche von Dr. R. Lemberg)

Ein inniges Gemisch von 1 g 1-Methyl-hydantoin und 1 g Methyl-parabansäure wurde 2 Stunden im Ölbade auf 220° erhitzt. Bei tieferen Temperaturen (160°, 190°) erfolgte keine Umsetzung; bei 250° wurde das Produkt unrein und schwer zu reinigen. Einleiten von Chlorwasserstoff störte nicht, verbesserte aber auch die Ausbeute nicht. Die Schmelze wurde mit 10 ccm heißem Wasser aufgenommen; beim Abkühlen krystallisierte etwa 0,6 g, d. h. 43% auf Methyl-parabansäure berechnet. Ein Ansatz von 3 g 1-Methyl-hydantoin und 4 g Methyl-parabansäure gab eine Ausbeute von 5 g. Bräunliche Nadel-aggregate. Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle lieferte gelbstichige, lange, feine, zugespitzte, asbestartig verfilzte Nädelchen. Schmp. 273° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe wiederholt werden.

0,1144 g Subst.: 0,1801 g CO_2, 0,0370 g H_2O. — 0,0932 g Subst.: 21,0 ccm N (16°, 750 mm, 23prozent. KOH).

$C_8H_8O_4N_4$	Ber. C 42,8	H 3,6	N 25,0
	Gef. „ 42,9	„ 3,6	„ 25,8

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, etwas weniger in Wasser; sehr wenig in Äther. Laugen, auch Ammoniaklösung nahmen ihn sehr leicht zur gelben Lösung von Salzen auf; beim Ansäuern schied er sich unverändert wieder ab. Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung in Natronlauge kam das Natriumsalz als feine gelbe Nädelchen; es zeigte keinen Schmelzpunkt. Silberammoniaksalzlösung fällte gelb, amorph; Kupferammoniak-sulfatlösung fällte hellgrün.

Da die Ausbeute von 43% bei der zuerst beschriebenen Darstellung nicht voll befriedigte, wurde die erste wäßrige Mutterlauge aufgearbeitet. Beim Eindampfen wurde 1-Methyl-hydantoin erhalten; Schmp. 154° (k. Th.) statt 159—160°; N 24,2 statt 24,5; Methylierung durch Diazomethan gab 1,3-Dimethyl-hydantoin, Sdp. 260° statt 262°.

Tetramethyl-1,3,1′,3′-Dihydantyliden-5,5′

Diazomethan wirkte auf das eben beschriebene Kondensationsprodukt nur langsam ein; erst nach 8—10 Tagen war die Umsetzung beendet. Auffallenderweise verlangsamte ein Zusatz von Methylalkohol und hemmte schließlich ganz; auch war ein solches Umsetzungsprodukt schmierig und nicht zur Krystallisation zu bringen. Dagegen wirkte Diazomethan, das aus Nitrosomethyl-harnstoff bereitet, und das somit frei von Methylalkohol und auch konzentrierter war, ausgezeichnet. Schon nach zweimaliger Behandlung war die Methylierung zu Ende. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde aus der 35—40fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Intensiv gelbe, zu asbestartigen Gebilden vereinigte Krystallnädelchen. Schmp. 217—218° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,0968 g Subst.: 0,1677 g CO_2, 0,0460 g H_2O. — 0,0793, 0,1030 g Subst.: 15,7, 20,4 ccm N (20°, 20°, 753, 757 mm, 23prozent. KOH).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$	Ber. C 47,6	H 4,8	N 22,2
	Gef. „ 47,3	„ 5,3	„ 22,4, 22,5

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Aceton, Chloroform; weniger in Essigester, Benzol, Toluol; wenig in Methyl- und Äthylalkohol; noch weniger in Wasser, Tetrachlorkohlen-

stoff; kaum in Äther, Petroläther. Laugen lösten ihn, wie verständlich, nicht, zersetzten beim Erwärmen vielmehr. Dagegen lösten konz. Säuren zu tiefgelben Lösungen. Aus der Lösung in konz. Salzsäure schied er sich nach Abkühlen und Verdünnen mit Alkohol unverändert wieder ab. Bei Unterdruck ließ er sich ohne Zersetzung sublimieren.

Methoxyl ließ sich nicht nachweisen. 0,2433 g Substanz lieferte nach Zeisel 0,0206 g AgJ, d. h. 0,0027 g CH_3CO, während ein Methoxyl den mehr als 10fachen Betrag von 0,0301 g verlangt. Ein weiterer Versuch, nach Vieböcks Vorschrift Methoxyl nachzuweisen, verlief ebenfalls negativ.

Oxydation. Eine glatte Trennung des Zweiringsystems gelang mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei 2 Mol. Dimethylparabansäure entstanden. Die gelbe Lösung von 0,1013 g Tetramethylverbindung in 5 ccm Eissessig wurde mit 3 ccm Perhydrol gekocht; nach $^1/_4$ Stunde wurde noch einmal ebensoviel Perhydrol zugegeben. Nach $^1/_2$ Stunde war die Lösung entfärbt. Nun wurde bei Unterdruck eingedampft. Ausbeute 0,1138 g Dimethyl-parabansäure; ber. für 2 Mol. 0,1157 g. Außer durch den Schmp. 145—146° (k. Th.) wurde die Identität durch die Löslichkeit in Chloroform, den Mischschmelzpunkt und die charakteristische Art des Krystallisierens sichergestellt.

Ein Versuch, die Doppelbindung zwischen den zwei Dimethyl-hydantoinkernen durch Anlagerung von Brom nachzuweisen, führte nicht zum Ziele. Eine Probe blieb zunächst mit Bromwasser im verschlossenen Kolben stehen; dann wurde sie im Vakuumexsiccator über Kalk eingedampft. Der sirupöse Rückstand blieb mehrere Wochen im Exsiccator, dann in der Luft stehen, worauf er sich violett färbte. Dabei wurde er fest. Er bestand aus Dimethyl-parabansäure. Nach Umkrystallisieren aus Wasser charakteristische, perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 154° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparat.

Dagegen gelang es, zwei Methoxyle anzulagern. Eine Probe Tetramethylverbindung löste sich sofort unter Entfärbung in chlor-gesättigtem Methylalkohol. Beim Eindunsten im Vakuum-exsiccator blieb eine Krystallmasse, die beim Umkrystallisieren aus der etwa 10fachen Menge Alkohol fast farb-

lose, kleine Prismen gab. Schmp. 182° (k. Th.) ohne Zersetzung. Es liegt Tetramethyl-1,3-1′,3′-dimethoxy-5,5′-Dihydantyl-5,5′ vor. Ausbeute etwa 90% rein.

3,596 mg Subst.: 0,551 ccm N (16°, 759 mm). — 0,0417 g Subst. bei Methoxylbestimmung nach Vieböck: 15,7 ccm n/10-Thiosulfatlösung, Titr. 00700.

$C_{12}H_{18}O_6N_4$	Ber. N 17,8	OCH_3 19,7
	Gef. „ 18,0	„ 19,8

Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform; löslich in Wasser, Aceton; weniger in Alkohol, Benzol; schwer in Methylalkohol, Essigester, kaum in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Toluol.

Dimethyl-diäthyl-Dihydantyliden-5,5′

Die Einführung zweier Äthyle in unsere Dimethylverbindung gelang mit Diazoäthanlösung (aus Nitroso-äthyl-harnstoff) sehr glatt. Beim Verdunsten der dunkelgelben Lösung blieb ein Öl, das beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol erstarrte. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Gestreckte Täfelchen von sechsseitigem Umriß, die manchmal breiter ausgebildet sind. Die Seiten der dachförmigen Endigung sind meist ungleich lang. Schmp. 126—127° (k. Th.) ohne Zersetzung.

4,132 mg Subst.: 0,727 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_4$	Ber. N 20,0	Gef. N 20,4

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform; leicht in Eisessig, Äthylalkohol, Essigester, Benzol. Etwas weniger in Methylalkohol, Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol; sehr wenig in Petroläther. Natronlauge zersetzte bei schwachem Erwärmen unter Aminabgabe.

Acetyl-dimethyl-1,3′-Dihydantyliden-5,5′

1,3 g von unserem Kondensationsprodukt lösten sich in 100 ccm kochendem Essigsäureanhydrid. Nach viertelstündigem Kochen wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. So wurden 1,2 g sehr feine, zugespitzte Prismen erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 10fachen Menge Eisessig. Schmelzpunkt 213° (k. Th.).

4,692 mg Subst.: 0,851 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{10}H_{10}O_5N_4$ Ber. N 21,1 Gef. N 21,2

Recht leicht löslich in heißem Eisessig; ziemlich in Aceton, Chloroform, Toluol; weniger in Essigester und — unter Verseifung — in Wasser; wenig in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol; kaum in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren können die meisten der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Verseifung. Eine kochende alkoholische Lösung wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, worauf deutlich Essigester zu riechen war. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Kalk eingedunstet, und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwiesen, daß das Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure zurückerhalten war.

Versuche, ein zweites Acetyl einzuführen, führten nicht zum Ziele. So nicht 7stündiges Kochen oder Kochen nach Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure. Ebensowenig gelang es, ein weiteres Methyl ohne Abspaltung des Acetyls einzuführen. Auch methylalkoholfreies Diazomethan spaltete das Acetyl ab und lieferte die beschriebene Tetramethylverbindung.

Weitere Kondensationsversuche

Es gelang vorderhand nicht, die Zahl unserer Kondensationsstoffe zu vermehren. Mit Ausnahme der zwei Paare 3-Methyl-hydantoin + Dimethyl-parabansäure und 1,3-Dimethylhydantoin + Methyl-parabansäure haben wir sämtliche Kombinationen durchgeprüft und nur gelegentlich eine Andeutung vom Eintreten einer Kondensation beobachtet, konnten aber die Bedingungen ihrer einigermaßen glatten Durchführung nicht auffinden. Manchmal wurden beide, öfter einer der Ausgangsstoffe zurückerhalten. Als besonders unbeständig erwies sich Parabansäure, die schon oberhalb 160° weitgehend zu Oxalsäurederivaten zerfiel.

Zur Charakterisierung unserer Arbeitsweise sei über unsere Versuche kurz berichtet.

Hydantoin + Methyl-parabansäure. Verschmelzen bei 160° ergab Rohprodukte, aus denen nur Hydantoin durch Krystallisieren zu erhalten war.

Hydantoin + Dimethyl-parabansäure. Verschmelzen bei 160° ließ Dimethyl-parabansäure im wesentlichen entweichen, und unreines Hydantoin hinterblieb. Auch Zusatz von Zinkchlorid ermöglichte keine Kondensation. Wurde in Einschmelzröhrchen auf 160° oder 200° erhitzt, so wurde Hydantoin, bei 160° auch Dimethyl-parabansäure, zurückerhalten.

1-Methyl-hydantoin + Parabansäure. $1^1/_2$ stündiges Verschmelzen bei 160°. Beim Aufarbeiten der rötlich-gelben Schmelze krystallisierte aus Wasser ein Stoff, der zunächst bei etwa 215° schmolz; beim Umkrystallisieren aus Eisessig und dann wieder aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 225—226° (k. Th.). Der Stoff erwies sich als saures Ammoniumoxalat. Ber. N 13,1; gef. 13,0. Nach einer Angabe im Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, 512, soll saures Ammoniumoxalat als Mono-hydrat krystallisieren. Ein Vergleichspräparat krystallisierte aber aus Wasser, ebenso wie unser Stoff, ohne Krystallwasser und war mit ihm in jeder Beziehung, zumal im Schmelz- und Mischschmelzpunkt gleich. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Eisessig, Methylalkohol; sonst wenig oder nicht löslich. Zur Reinigung ist es nützlich, eine Krystallisation aus Eisessig einzuschieben, die schnell zu Präparaten von dem angegebenen hohen Schmelzpunkt führt.

Um den eben beschriebenen Abbau der Parabansäure zurückzuhalten, wurde 1-Methyl-hydantoin und Parabansäure für weitere Kondensationsversuche besonders sorgfältig getrocknet, und ihr Gemisch unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe in ein Ölbad von 180° getaucht, dessen Temperatur weiter auf 200° gesteigert wurde. Dabei sublimierte oxalsäurehaltige Parabansäure. Kondensation blieb aus. Wurde durch eine Schmelze der Komponenten feuchte Luft geleitet, so entstand reichlich saures Ammoniumoxalat. Nach Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff wurde Methylhydantoin zurückgewonnen, und ein wenig Parabansäure nachgewiesen.

1-Methyl-hydantoin + Dimethyl-parabansäure. Es besteht wenig Aussicht zur Verwirklichung der Kondensation. Aus einer bei 160° mit oder ohne Chlorwasserstoff erhaltenen Schmelze ließ sich durch Aceton Dimethyl-parabansäure zurückgewinnen, während ein wenig braune Zersetzungsprodukte zurückblieben. Wurde im Einschmelzrohr $1^1/_2$ Stunden auf 180° oder $^3/_4$ Stunden auf 220° erhitzt, so wurde Dimethyl-parabansäure fast völlig wiedergewonnen; außerdem war Acetamid, das dem 1-Methyl-hydantoin entstammte, nachzuweisen. Auch ermöglichte Zusatz von wasserfreier Essigsäure keine Kondensation.

3-Methyl-hydantoin[1] + Parabansäure. Zweistündiges, oder auch kürzeres Verschmelzen führte zu nichts Krystallisierbarem. Aus

---

[1]) 3-Methyl-hydantoin wurde aus Hydantoin und Dimethylsulfat nach H. Biltz, K. Slotta, dies. Journ. [2] 113, 240 (1926), bereitet. Für den Erfolg der Methylierung war wichtig: 1. Anwendung von gereinigtem Hydantoin; es wurde aus Eisessig und dann aus Alkohol

einer bei 120° durchgeführten Schmelze wurden wenig Krystalle erhalten, die bei 270° dunkelten, aber bis 340° nicht schmolzen.

3-Methyl-hydantoin + Methyl-parabansäure. Hier schien eine Kondensation einzutreten. Bei ½stündigem Erhitzen eines innigen Gemisches gleicher Mengen beider Stoffe auf 220° wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser ein hochschmelzender Stoff erhalten, der mit starker Natronlauge ein tiefgelbes Salz lieferte und sich in verdünnter Natronlauge zu einer gelben Lösung löste. Mit Silberammoniak-salzlösung entstand ein hell-orange-rotes, mit Kupferammoniak-salzlösung ein hellgrünlich-blaues Salz. Es gelang bisher nicht, die Bedingungen zur sicheren Gewinnung dieses Stoffes zu finden. Auch war die Ausbeute stets sehr gering. Der hohe Schmelzpunkt von etwa 320° weckt Bedenken gegen seine Zugehörigkeit zu unseren Kondensationsprodukten.

1,3-Dimethyl-hydantoin + Parabansäure. Bisher liegt nur ein Versuch vor, bei dem bei 160° ein Stoff, Schmp. 246° ohne Zersetzung, erhalten wurde. Kleine, derbe Prismen. Nach dem hohen N-Gehalt von 29,2% gehört er nicht zu unseren Kondensationsprodukten.

1,3-Dimethyl-hydantoin + Dimethyl-parabansäure. Hierbei war das oben beschriebene Tetramethylprodukt zu erwarten. Es ließ sich aber auf keine Weise erhalten: weder bei 160° noch bei 220°, weder ohne noch mit Chlorwasserstoff. Auch nicht bei 220° im Einschlußrohr; hierbei wurde neben viel Gasen Dimethyl-parabansäure quantitativ, sonst zum Teil zurückerhalten. Frühere Versuche von Herrn Dr. Lemberg hatten ebenfalls keinen Erfolg gehabt.

---

umkrystallisiert. 2. Anwendung von Dimethylsulfat, das kurz vorher mit Natriumhydrocarbonat geschüttelt und destilliert war. 3. Methylieren bei 30—35°. 4. Stehenlassen des Methylierungsgemisches allermindestens über Nacht, besser 1—2 Tage.

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin

Über Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols

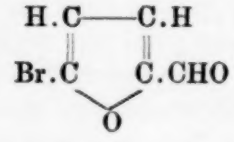
Von **Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke** und **Willy Beiser**

(Eingegangen am 16. Januar 1933)

Zur Darstellung von Derivaten des Furfurols mit freier Aldehydgruppe hatte sich das leicht in reinem Zustande erhältliche Furfurol-diacetat als geeignet erwiesen. So war durch Anlagerung von Wasserstoff das Tetrahydro-furfurol-diacetat und aus diesem der Aldehyd selbst erhalten worden.[1]

Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols lassen sich nicht direkt aus Furfurol darstellen; so entsteht bei seiner Bromierung wahrscheinlich zunächst Brenzschleimsäure, dann bilden sich verschiedene Mono- und Di-brom-brenzschleimsäuren und bei längerer Reaktionsdauer und Erhöhung der Temperatur, wird Dibrom-malein-aldehyd-säure (Mucobromsäure) gebildet.[2] Dagegen wurde aus Furfurol-diacetat, das in Chloroformlösung bereits bei Zimmertemperatur mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung reagiert, nach vorsichtiger Verseifung mit Wasser und Bariumcarbonat das mit Wasserdampf flüchtige, aldehydartig riechende, krystallisierte symm. Brom-furfurol (I) er-

I



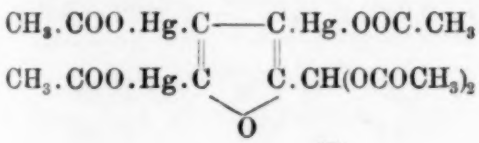
halten. Auch bei Verwendung eines erheblichen Bromüberschusses konnte immer nur die Monobromverbindung isoliert werden. Von dieser entstanden nur 10% der theoretisch mög-

[1] H. Scheibler, F. Sotschek u. H. Friese, Ber. 57, 1443 (1924).
[2] H. Simonis, Ber. 32, 2085 (1899).

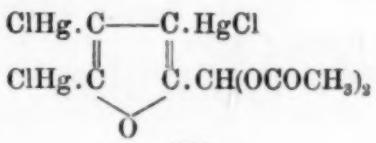
lichen Menge, während außerdem noch bromhaltige Ringaufspaltungsprodukte gebildet werden.

Von dem erhaltenen Brom-furfurol ließ sich leicht das Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon darstellen; dagegen gelang es nicht, in entsprechender Weise wie das beim Furfurol möglich ist, das Diäthyl-acetal und das Diacetat zu gewinnen. — Daß es sich um das symm. Brom-furfurol (2-Brom-5-formyl-furan) handelt, geht daraus hervor, daß dieses bei der Cannizarroschen Reaktion in die bekannte symm. Brom-brenzschleimsäure umgewandelt wird.

Die Einführung von Jodatomen in den Furankern des Furfurols gelang auf dem Umwege über die Mercuriacetat-Substitutionsprodukte. Ebenso wie im Furan selbst lassen sich die am Furankern gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Mercuriacetatreste ersetzen. Die Tri-mercuriacetat-Verbindung (II) gibt bei Behandlung mit wäßriger Kochsalzlösung oder besser unter Ausschluß von Wasser in Eisessiglösung mit alkoholischer Salzsäure der Tri-mercurichlorid-Verbindung (III).



II



III

Mit ätherischer Jodlösung wurden die Mercurichloridreste teilweise durch Jodatome ersetzt, und bei der Verseifung mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat wurde ein Gemisch verschiedener jodierter Furfurole erhalten, unter denen ein Monojod-Substitutionsprodukt, wahrscheinlich symm. Jod-furfurol als krystallisierte Verbindung isoliert wurde.

Beschreibung der Versuche[1])

Symm. Brom-furfurol (2-Brom-5-formyl-furan)

Zu einer Lösung von 5 g Furfurol-diacetat ($^1/_{40}$ Mol.) in 20 ccm Chloroform fügte man allmählich eine Lösung von 4 g

[1]) Die Versuche über Bromsubstitutionsprodukte sind von J. Jeschke, die über Jodsubstitutionsprodukte von W. Beiser ausgeführt worden.

Brom ($^1/_{40}$ Mol.) in 20 ccm Chloroform. Die Reaktion setzte sofort unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Sie wurde unter häufigem Umschütteln und zeitweiliger Kühlung zu Ende geführt, was je nach der Beleuchtung verschieden lange dauerte. Dann wurde das Chloroform unter vermindertem Druck abgedampft, der dunkel gefärbte Rückstand mit Wasser versetzt und unter Zugabe von 3 g gepulvertem Bariumcarbonat 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei wurden die im Ausgangsmaterial enthaltenen Acetylgruppen verseift und die abgespaltene Essigsäure sowie im Reaktionsgemisch vorhandene Bromwasserstoffsäure vom Bariumcarbonat gebunden. Dann destillierte man mit Wasserdampf, wobei sich im Destillat sofort farblose, nadelförmige Krystalle abschieden, die abfiltriert und auf Filtrierpapier abgepreßt wurden. Eine weitere Menge desselben Körpers wurde durch Extraktion der wäßrigen Lösung mit Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute betrug nur 0,6 g oder 10 % d. Th. Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1827 g Subst.: 0,2299 g CO_2, 0,0277 g H_2O. — 0,2222 g Subst.: 0,2385 g AgBr.

$C_6H_3O_2Br$ (174,94)	Ber. C 34,30	H 1,73	Br 45,68
	Gef. „ 34,32	„ 1,70	„ 45,68

Die Substanz schmilzt bei 85° und siedet unter 16 mm Druck bei 112°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Methanol, Äther, Benzol, Essigester, Eisessig und Chloroform; in Petroläther und Wasser ist sie schwer löslich. Sie riecht angenehm aldehydartig und gibt mit einer Lösung von Anilin in 50prozent. Essigsäure eine charakteristische orangerote Färbung, die sich deutlich von der entsprechenden Farbreaktion des Furfurols unterscheidet.

Zur Isolierung der nicht flüchtigen Reaktionsprodukte wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Salzsäure angesäuert und dann Barium quantitativ mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Beim Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck und nach mehrfachem Abdampfen mit Alkohol hinterblieb ein zähflüssiger, dunkelbrauner Sirup (1,6 g), der keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Um festzustellen, ob das zuletzt beschriebene Produkt aus symm. Brom-furfurol entstanden war, oder als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Furfurol-diacetat mit Brom gebildet wurde, kochte man eine Probe von reinem symm. Brom-furfurol mehrere Stunden mit Wasser und Bariumcarbonat am Rückflußkühler. Nach dem Abfiltrieren von Bariumcarbonat und Ausäthern gab die wäßrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung. Es war also kein Bromwasserstoff abgespalten worden; das symm. Brom-furfurol wurde vielmehr unverändert aus der ätherischen Lösung zurückgewonnen. — Trotz mehrfacher Abänderung der Arbeitsweise bezüglich der angewandten Brommenge, des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer sowie auch der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte konnte keine Erhöhung der Ausbeute an symm. Brom-furfurol erzielt werden. Diese blieb vielmehr die gleiche auch bei der Umsetzung von Furfuroldiacetat mit der doppelten zur Bildung von Brom-furfurol erforderlichen Brommenge. Bei den Nebenprodukten der Reaktion scheint es sich also nicht um weiter bromierte Furanderivate zu handeln, sondern um Produkte, die unter Aufspaltung des Furanringes entstanden sind.

Als Aldehyd liefert das symm. Brom-furfurol leicht Derivate mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin:

Oxim. 0,3 g salzsaures Hydroxylamin wurden in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung aus 0,1 g Na versetzt. Hierzu gab man eine alkoholische Lösung von 0,5 g Brom-furfurol und kochte das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Alkohol in der Wärme extrahiert. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Einengen lange, weiße Nadeln vom Schmp. 101° aus.

0,2042 g Subst.: 12,6 ccm N (21°, 758 mm).

$C_5H_4O_2NBr$ (189,96) Ber. N 7,37 Gef. N 7,15

Das Oxim ist leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol, Eisessig und Chloroform; schwer löslich in Petroläther; in Wasser, Alkohol und Methanol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Semicarbazon. 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1 g Kaliumacetat wurden in 3 g Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von 0,5 g Brom-furfurol in Alkohol gegeben. Es fiel sofort ein dicker, weißer Niederschlag aus, der aus feinen, nadelförmigen Krystallen bestand. Nach einer Stunde wurde abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und aus Methanol umkrystallisiert. Die Krystalle verfärbten sich von 200° an und schmolzen unter Zersetzung bei 215° (korr.).

0,2014 g Subst.: 31,8 ccm N (22°, 762 mm). — 0,2513 g Subst.: 0,2038 g AgBr.

$C_6H_6O_2N_3Br$ (231,99) Ber. N 18,11 Br 34,45
Gef. „ 18,25 „ 34,51

Das Semicarbazon ist leicht löslich in Eisessig, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Methanol und Essigester, schwer löslich in Äther, Chloroform und Wasser, selbst beim Kochen; unlöslich in Petroläther und Benzol.

Phenylhydrazon. 0,2 g Brom-furfurol wurden in 10 ccm 50 prozent. Essigsäure mit 0,2 g Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die abfiltriert und sofort aus Alkohol umkrystallisiert wurden, da sie sich in trocknem Zustand bald dunkel färbten. Aber auch nach dem Umkrystallisieren trat bald Zersetzung ein, sogar beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator. Der Schmelzpunkt lag bei 80—85°.

0,2278 g Subst.: 19,8 ccm N (15°, 775 mm).

$C_{11}H_9ON_2Br$ (265,01) Ber. N 10,57 Gef. N 10,48

Mehrere Versuche, Brom-furfurol in entsprechender Weise wie Furfurol in das Diäthyl-acetal und das Diacetat zu verwandeln, schlugen fehl. — Nach 2stündigem Kochen von Brom-furfurol mit Ortho-Ameisensäureester in Gegenwart von Salmiak als Katalysator wurde bei der Aufarbeitung kein Acetal, sondern die ganze Menge des angewandten Aldehyds wiedergewonnen. — Um das Diacetat herzustellen, wurde Brom-furfurol mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat 5 Stunden gekocht. Nach dem Abdampfen des Essigsäure-anhydrids schied sich auf Zusatz von Wasser der unveränderte Aldehyd wieder ab.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf symm. Brom-furfurol

Da die Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf Brom-furfurol unter starker Verharzung vor sich ging, so wurde die Reaktion mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt.

Zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd gab man eine ebenfalls konzentrierte alkoholische Lösung von 1 g Brom-furfurol. Die eingetretene Reaktion machte sich bald durch Abscheidung eines schwer löslichen Salzes bemerkbar. Nach 15 stündigem Stehen wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, der Alkohol unter vermindertem Druck abgedampft und der gebildete Bromfuryl-alkohol durch Extraktion mit Äther entfernt. Die wäßrige Lösung gab nun auf Zusatz von konz. Salzsäure eine reichliche Abscheidung von symm. Brom-brenzschleimsäure. Diese wurde in Äther aufgenommen und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 185° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

Tetrajod-furan

Zur Darstellung des Tetrajod-furans ging Ciusa[1]) von der Tetra-mercuriacetat-Verbindung des Furans aus, die er durch Schütteln von Furan mit der entsprechenden Menge Quecksilberacetat in wäßriger Lösung erhielt. Durch Behandlung mit 2 prozent. Kochsalzlösung führte er diesen Körper in die Tetra-mercurichlorid-Verbindung über, die mit wäßriger Jod-jodkaliumlösung Tetrajod-furan in einer Ausbeute von 31,5% d. Th. lieferte. Eine Erhöhung der Ausbeute wurde auf folgende Weise erzielt:

10 g Jod wurden in Äther gelöst und hierzu 10 g der Tetra-mercurichlorid-Verbindung des Furans gegeben. Beim Schütteln mit der Maschine, das bis zur Entfärbung der Lösung fortgesetzt wurde, fiel rotes Quecksilberjodid aus. Die noch in Lösung befindlichen Quecksilberverbindungen wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Form der gelblich-weißen Molekülverbindung von Quecksilbersulfid und unver-

[1]) Gazz. chim. ital. **55**, 388 (1925).

brauchtem Mercurichlorid $Hg_3S_2Cl_2$ ausgefällt. Durch Eingengen der ätherischen Lösung unter vermindertem Druck und Zugabe von Petroläther schieden sich 3,8 g Tetrajod-furan (67 % d. Th.) in reiner Form ab.

Tri-mercuriacetat-Verbindung des Furfurol-diacetats

2,5 g Furfurol-diacetat ($^1/_{80}$ Mol.) wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 12,3 g ($^3/_{80}$ Mol.) Quecksilberacetat in 90 ccm Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit trat Trübung unter Abscheidung eines krystallinen Niederschlages ein, der jedoch beim Umschütteln wieder in Lösung ging. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, destillierte man nach 2 Tagen den Eisessig unter vermindertem Druck ab und entfernte die letzten Spuren desselben durch wiederholtes Waschen des Rückstandes mit Petroläther. Durch Extrahieren des Produktes mit Äther ließ sich demselben nur eine geringe Menge unveränderten Furfurol-diacetats entziehen. Die Ausbeute an der Mercuriacetatverbindung des Furfurol-diacetats betrug 11,2 g (82 % d. Th.). Dieses Produkt enthielt vielleicht noch freies Quecksilberacetat. Zur Reinigung konnte nicht mit Wasser ausgewaschen werden, da hierbei Abspaltung der Mercuriacetatreste erfolgte, die gleichzeitig Reduktion zur Mercuroverbindung erfuhren. So wurde beim Schütteln von 5 g der Trimercuriacetat-Verbindung mit 50 ccm Wasser nach einigen Stunden eine Gewichtsabnahme von 2 g festgestellt. Das Filtrat gab folgende Reaktionen: Mit Schwefelwasserstoff fiel ein Niederschlag von Quecksilbersulfid aus, mit essigsaurem Anilin trat keine Rotfärbung ein, folglich ist kein freies Furfurol vorhanden, ebenso konnte man mit Fehlingscher Lösung keine Aldehydgruppen nachweisen. Soda-alkalische Permanganatlösung schied schon in der Kälte Mangandioxyd ab. Mit Natriumchlorid entstand eine Fällung von Kalomel, die Lösung enthielt also Mercuroionen. Ihre Anwesenheit bewirkt offenbar die Reduktion der soda-alkalischen Permanganatlösung. Der Furanring erfährt hierbei oxydative Aufspaltung zu Produkten von saurem Charakter. Einheitliche Verbindungen ließen sich nicht isolieren.

Tri-mercurichlorid-Verbindung des Furfurol-diacetats

Beim Schütteln von 5 g Tri-mercuriacetat-Verbindung mit einer Lösung von 3 g Natriumchlorid in 150 ccm Wasser wurden nur 3,2 g einer in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Eisessig unlöslichen Substanz erhalten mit einem Quecksilbergehalt von 64,5% und einem Chlorgehalt von 6,5% (theoretisch 66,64% Hg und 11,78% Cl). Es hat also unter dem Einfluß des Wassers wahrscheinlich zum Teil eine Substitution der Chloratome durch Hydroxylgruppen stattgefunden.

Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung der Tri-mercuriacetat-Verbindung in Eisessig fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der sich nach einigen Sekunden zunächst hellrot, dann über eine grüne Zwischenstufe allmählich schwarz färbte, wobei die Eisessiglösung eine dunkelgrüne Färbung annahm. Der schwarze Niederschlag hatte nach dem Waschen mit Eisessig kohleartige Beschaffenheit, während das Filtrat dieselben Reaktionen zeigte wie die bei Behandlung der Tri-mercuriacetat-Verbindung mit Wasser erhaltene Lösung.

Die reine Tri-mercurichlorid-Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Zu einer Lösung von 2,5 g der Mercuriacetatverbindung des Furfurol-diacetats in Eisessig fügte man die theoretische Menge einer 0,35 prozent. alkoholischen Salzsäure, deren Gehalt an Chlorwasserstoff 0,28 g betrug. Beim tropfenweisen Hinzufügen unter Umschütteln fiel eine geringe Menge eines weißen Niederschlages aus, der nach einigen Stunden abfiltriert wurde. Der größte Teil des entstandenen Produktes, das in Eisessig gelöst blieb, konnte beim Einengen der Lösung im Vakuum gewonnen werden. Nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Eisessig und Alkohol trocknete man es im Vakuumexsiccator über Ätzkali. Die Ausbeute betrug 2 g (86% d. Th.). Zur Analyse schloß man die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Druckrohr auf und stellte den Gehalt an Quecksilber durch Elektrolyse fest.

0,1716, 0,1954 g Subst.: 0,1140, 0,1300 g Hg. — 0,3995, 0,2814 g Subst.: 0,1890, 0,1299 g AgCl.

$C_9H_7O_5Cl_3Hg_3$ (903,24)	Ber. Hg 66,64	Cl 11,78
	Gef. „ 66,43, 66,53	„ 11,70, 11,42

Umsetzung der Tri-mercurichlorid-Verbindung des Furfurol-diacetats mit Jod

15 g der Tri-mercurichlorid-Verbindung des Furfurol-diacetats ($^1/_{60}$ Mol.) schüttelte man bis zur vollständigen Umsetzung 12 Stunden lang auf der Maschine mit einer ätherischen Lösung von 12,6 g Jod ($^6/_{60}$ Mol.).

Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Quecksilberjodids verdampfte man den Äther und verseifte den dunkel gefärbten Rückstand durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Das Reaktionsgemisch, das einen aldehydartigen Geruch aufwies, wurde wiederholt ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung der Quecksilbersalze mit einer wäßrigen Jodkaliumlösung und alsdann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers hinterblieben 3,5 g eines gelb gefärbten Körpers, der sehr schwer in Wasser löslich war, und sich leichter in Alkohol und Methanol sowie in Schwefelkohlenstoff löste. Zur Reinigung wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Zugabe von Petroläther wieder ausgefällt. Die Substanz begann bei 130° zu sintern und hatte keinen scharfen Schmelzpunkt. Der Jodgehalt betrug 72,62% (ber. für Di-jod-furfurol 72,98%). Es handelt sich wahrscheinlich aber um ein Gemisch mehrerer jodierter Furfurole, denn beim Umlösen aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther reicherte sich in den Mutterlaugen ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisierender Körper an.

0,1320, 0,1130 g Subst.: 0,1392, 0,1198 g AgJ.

$C_5H_3O_2J$ (221,94) Ber. J 57,19 Gef. J 57,00, 57,31

Es handelt sich also um die Mono-jod-Verbindung, wahrscheinlich symm. Jod-furfurol. Es schmilzt bei 110°, ist mit Wasserdampf flüchtig und scheidet sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab, die sich nach 2 Tagen gelb gefärbt hatten. Es besitzt einen ausgesprochenen Aldehydgeruch und reduziert Fehlingsche Lösung sowie soda-alkalische Permanganatlösung.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Saure Benzoate des Zinks und Cadmiums

Von **P. Pfeiffer** und **Y. Nakatsuka**

(Eingegangen am 28. Januar 1933)

Wir kennen bisher nur recht wenige saure Salz zweiwertiger Metalle mit organischen Säuren. Im „Beilstein“ werden die folgenden sauren Acetate und Propionate zweiwertiger Metalle angeführt:

$2\,(CH_3 . COO)_2Mg,\ 3\,CH_3 . COOH$
$(CH_3 . COO)_2Ca,\ CH_3 . COOH,\ H_2O$
$(CH_3 . COO)_2Sr,\ CH_3 . COOH,\ 2\,H_2O$
$(CH_3 . COO)_2Ba,\ CH_3 . COOH,\ 2\,H_2O$
$2\,(C_2H_5 . COO)_2Ca,\ C_2H_5 . COOH,\ 5\,H_2O$
$(C_2H_5 . COO)_2Sr,\ C_2H_5 . COOH,\ 3^1/_2\,H_2O$
$(C_2H_5 . COO)_2Ba,\ C_2H_5 . COOH,\ 3\,H_2O$

Entsprechende saure Salze aromatischer Carbonsäuren scheinen noch ganz zu fehlen; auch werden keine sauren Salze des Zinks und Cadmiums erwähnt, weder solche mit aliphatischen noch solche mit aromatischen Säuren.

Sie lassen sich aber unter bestimmten Bedingungen leicht darstellen. So konnten wir die sauren Benzoate des Zinks und Cadmiums isolieren, denen die Formeln:

$(C_6H_5 . COO)_2Zn,\ 2\,C_6H_5 . COOH,\ 2\,H_2O$
$(C_6H_5 . COO)_2Cd,\ 2\,C_6H_5 . COOH,\ 2\,H_2O$

zukommen; sie bilden lange, farblose Nadeln, die sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren lassen.

Wahrscheinlich liegen in ihnen die Komplexsäuren:

$[Zn(O . CO . C_6H_5)_4]H_2,\ 2\,H_2O$
$[Cd(O . CO . C_6H_5)_4]H_2,\ 2\,H_2O,$

bzw. deren Oxoniumsalze vor. Fassen wir sie so auf, dann kommen sie in Parallele zu den Chlorosäuren:

$[ZnCl_3]H,\ 2\,H_2O$ $[CdCl_4]H_2,\ 7\,H_2O$

$[CdBr_4]H_2,\ 7\,H_2O$;

leider lassen sich keine Konstitutionsbestimmungen bei unsern sauren Salzen durchführen, da sie zu leicht zersetzlich sind.

Immerhin konnten wir zwei gut krystallisierte calcium- und bariumhaltige Doppelsalze:

$(C_6H_5 . COO)_2Cd,\ (C_6H_5 . COO)_2Ca$

$(C_6H_5 . COO)_2Cd,\ (C_6H_5 . COO)_2Ba,\ 3\,H_2O$

darstellen, die wir als Erdalkalisalze der beiden Komplexsäuren betrachten können:

$[Cd(O . CO . C_6H_5)_4]Ca$

$[Cd(O . CO . C_6H_5)_4]Ba,\ 3\,H_2O$

Entsprechende Alkalisalze zu erhalten gelang nicht; auch scheinen keine Zink–Calcium- und Zink–Bariumdoppelsalze zu existieren.

Negativ verliefen auch die Versuche, saure Salze des Cadmiums mit m-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure zu gewinnen. Es konnten nur die normalen Salze:

$Cd(O . CO . C_6H_4Cl(m))_2,\ 2\,H_2O$ $Cd(O . CO . C_6H_4OH(o))_2,\ 3\,H_2O$

$Cd(O . CO . C_6H_4Cl(p))_2,\ 2\,H_2O$ $Cd(O . CO . C_6H_4OH(p))_2,\ 7^1/_2\,H_2O$

isoliert werden.

Die nähere Untersuchung der sauren Benzoate des Zinks und Cadmiums ergab noch folgendes:

Das saure Zinksalz löst sich in Äther und Alkohol. Aus der Lösung in Äther krystallisiert ein ätherhaltiges Salz des normalen Benzoats $Zn(O.CO.C_6H_5)_2$ aus, dessen Äthergehalt aber so schnell an der Luft abgegeben wird, daß sich eine Analyse nicht durchführen ließ. Ganz analog der ätherischen Lösung verhält sich die alkoholische des sauren Benzoats; es kommt auch hier zur Abscheidung eines Solvats des normalen Benzoats, das aber etwas stabiler als die Ätherverbindung ist. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel:

$Zn(O . CO . C_6H_5)_2,\ C_2H_5OH$

verwahrt man die Verbindung auf Ton an der Luft auf, so ist sie schon in einer Stunde alkoholfrei.

Das saure Cadmiumsalz entspricht in seinem Verhalten weitgehend dem sauren Zinksalz. Aus seinen Lösungen in Äther und Alkohol krystallisieren wiederum Solvate des normalen Salzes aus. Beide sind recht unbeständig an der Luft und verlieren schnell ihren Äther- bzw. Alkoholgehalt. Bei frisch dargestellten Präparaten konnte der Gehalt an Äther bzw. Alkohol zu etwa 1 Mol. pro Molekül normales Benzoat bestimmt werden. Beim Lagern der beiden Solvate an der Luft hinterbleibt normales Benzoat, dessen Zusammensetzung aber nur annähernd auf die Formel des bereits bekannten Hydrats:

$$Cd(O.CO.C_6H_5)_2, H_2O$$

stimmt. Am besten passen die Analysenwerte auf ein Salz mit $1^1/_2$ H_2O, welches beim Erhitzen 1 Mol. H_2O verliert.

Versuchsteil

1. Saures Zinkbenzoat, $[Zn(O.CO.C_6H_5)_4]H_2, 2H_2O$

Man fügt zu einer heißen Lösung von 5 g Natriumbenzoat und 3,8 g Benzoesäure in 300 ccm Wasser 2,1 g in wenig Wasser gelöstes Zinkchlorid, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Es scheidet sich zunächst Benzoesäure aus, von der man abfiltriert; das weitgehend eingedampfte Filtrat gibt dann bei langsamer Krystallisation zentimeterlange, farblose, schöne Nadeln des sauren Benzoats, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit etwas Benzol gewaschen werden (Verb. I).

Bei einer zweiten Darstellung des sauren Benzoats trägt man in eine siedende Lösung von 12 g Benzoesäure in 150 ccm Wasser 3,1 g mit Wasser angeteigtes Zinkcarbonat ein, läßt das Ganze etwa 20 Stunden am Rückflußkühler sieden und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheidet sich ein Gemisch von Benzoesäure und saurem Benzoat aus, welches zur Entfernung der Benzoesäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol gewaschen wird (Verb. II).

Verb. I. 0,1591 g Subst.: 0,0441 g $ZnSO_4$. — 0,2143 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0145 g H_2O.

Verb. II. 0,1395 g Subst.: 0,0388 g $ZnSO_4$. — 0,1236 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0081 g H_2O.

Ber.	Zn 11,13	H_2O	6,13
Gef.	„ 11,23, 11,26	„	6,80, 6,53

Das saure Benzoat löst sich gut in Äther und in Alkohol; in Benzol ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich.

Aus der konz. ätherischen Lösung scheidet sich neutrales Benzoat ab, das zunächst etwas ätherhaltig ist, aber den Äther schnell an der Luft verliert. Eine Probe, die einige Tage an der Luft gelegen hatte, besaß einen auf die Formel $Zn(O.CO.C_6H_5)_2$ stimmenden Zinkgehalt.

0,1102 g Subst.: 0,0582 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 21,27 Gef. Zn 21,39

Den gleichen Zinkgehalt zeigte ein neutrales Benzoat, welches in Form kleiner, farbloser Nadeln erhalten wurde, als eine heiße Lösung von 5 g Natriumbenzoat in 150 ccm mit etwas Essigsäure angesäuertem Wasser mit 2,5 g Zinkchlorid bzw. 5 g Zinksulfat gefällt wurde. Farblose, kleine Nadeln.[1])

0,1043 g Subst.: 0,0546 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 21,27 Gef. Zn 21,21

Aus der Lösung des sauren Benzoats in Alkohol krystallisiert ein alkoholhaltiges Benzoat von der ungefähren Zusammensetzung $Zn(O.CO.C_6H_5)_2, C_2H_5OH$ aus.

0,1413 g Subst. einer frischen Probe verloren an der Luft 0,0168 g an Gewicht.

Ber. C_2H_5OH 13,0 Gef. C_2H_5OH 12,0

2. Saures Cadmiumbenzoat, $[Cd(O.CO.C_6H_5)_4]H_2, 2H_2O$

Man trägt in eine siedende Lösung von 12 g Benzoesäure in 150 ccm Wasser 4,5 g mit Wasser angeteigtes Cadmiumcarbonat ein, erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung beendet ist und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheiden sich dann bald die farblosen Nadeln des sauren Benzoats aus, die abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen (zur Befreiung eventuell beigemengter Benzoesäure) und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Oder aber man löst 5 g Natriumbenzoat und 3,5 g Benzoesäure unter Erwärmen in 100 ccm Wasser, fügt 3 g in wenig Wasser gelöstes Cadmiumchlorid hinzu und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheidet sich wiederum das saure Benzoat in farblosen Nadeln aus.

---

[1]) Nach Sestini, Bull. [2] 13, 490 (1870), bildet das Zinkbenzoat farblose Tafeln.

0,1265, 0,1283 g Subst.: 0,0411, 0,0426 g $CdSO_4$. — 0,1644, 0,1831 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0094, 0,0112 g H_2O.

Ber. Cd 17,71		H_2O 5,68	
Gef. „ 17,52, 17,66		„ 5,72, 6,10	

Das Salz läßt sich aus Wasser nicht umkrystallisieren; aus seiner wäßrigen Lösung fällt mit Na_2CO_3 und H_2S das Cadmium sofort quantitativ als Carbonat bzw. Sulfid aus. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, gut löslich in Äther, schwer löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol.

Aus einer konz. Lösung in Äther krystallisiert beim Reiben mit dem Glasstab nadelförmiges neutrales Benzoat aus, welches ätherhaltig ist und auch Wasser enthält; es verliert seinen Äthergehalt schnell an der Luft.

Der maximale Äthergehalt, der bei einer frischen Substanzprobe an einem Wintertag gefunden wurde, betrug 16,0%. Ber. für $Cd(O.CO.C_6H_5)_2, H_2O, (C_2H_5)_2O$ 16,6%.

Beim Liegen des Ätherats an der Luft, vor allem beim Erwärmen im Benzolbad bleibt ein neutrales, ätherfreies Cadmiumbenzoat zurück (weißes Pulver), dessen Analysenzahlen nur ungefähr auf ein Monohydrat stimmen, besser aber auf ein Salz mit $1^1/_2\ H_2O$, welches im Xylolbad 1 Mol. H_2O abgibt.

0,1187, 0,1428 g Subst.: 0,0646, 0,0778 g $CdSO_4$. — 4,720 mg Subst.: 7,625 mg CO_2, 1,300 mg H_2O. — 0,1361, 0,2506 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0062, 0,0117 g H_2O.

		Monohydrat		
Ber. Cd 30,18	C 45,11	H 3,22	$1H_2O$ 4,84	
		Sesquihydrat		
Ber. Cd 29,46	C 44,05	H 3,41	$1H_2O$ 4,72	
Gef. „ 29,35, 29,38	„ 44,06	„ 3,08	H_2O 4,6, 4,7	

Ein alkoholhaltiges neutrales Cadmiumbenzoat wird beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des sauren Benzoats erhalten; es verliert schnell seinen Alkoholgehalt. Ein in der Winterkälte dargestelltes frisches Präparat verlor an der Luft allmählich 10,7% Alkohol, dann im Benzolbad nichts mehr (0,2045 g Subst. verloren 0,0218 g an Gewicht). Für die Formel $Cd(O.CO.C_6H_5)_2, H_2O, C_2H_5OH$ würde sich ein Alkoholgehalt von 11,0% berechnen. Der Rückstand zeigte einen Cadmiumgehalt, der wieder am besten auf ein Hydrat mit $1^1/_2\ H_2O$ stimmt.

Das reine, neutrale Benzoat $Cd(O.CO.C_6H_5)_2, H_2O$ ist schon von Schiff[1]) beschrieben worden. Er erhielt es aus Cadmiumcarbonat mit Benzoesäure. Bequemer ist das folgende Verfahren: Man fügt zu einer heißen Lösung von 10 g Natriumbenzoat in 80 ccm Wasser 7 g in wenig Wasser gelöstes Cadmiumchlorid, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Ausscheidung flacher Nadeln, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden.

0,1235 g Subst.: 0,0687 g $CdSO_4$. — 4,836 mg Subst.: 8,015 mg CO_2, 1,47 mg H_2O. — 0,2289 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0112 g H_2O.

Ber.	Cd 30,18	C 45,11	H 3,22	H_2O 4,8
Gef.	„ 30,00	„ 45,20	„ 3,40	„ 4,9

0,1697 g wasserfreie Subst.: 0,0994 g $CdSO_4$.

Ber.	Cd 31,71	Gef.	Cd 31,58

3. Cadmium-calciumbenzoat, $[Cd(O.CO.C_6H_5)_4]Ca$

Man trägt in eine heiße Lösung von 5,8 g Natriumbenzoat (wasserfrei) in 30 ccm Wasser eine heiße Lösung von 1,8 g Cadmiumchlorid und 0,5 g Calciumchlorid in 20 ccm Wasser ein und filtriert heiß. Allmähliche Abscheidung körniger Krystalle, die im Xylolbad nicht an Gewicht verlieren, also wasserfrei sind.

0,2056, 0,2788 g Subst.: 0,0655, 0,0880 g $CdSO_4$, 0,0190, 0,0259 g CaO.

Ber.	Cd 17,66		Ca 6,30
Gef.	„ 17,10, 17,02		„ 6,57, 6,64

4. Cadmium-bariumbenzoat, $[Cd(O.CO.C_6H_5)_4]Ba, 3H_2O$

Man fügt zu einer heißen Lösung von 5,8 g Natriumbenzoat (wasserfrei) in 70 ccm Wasser eine heiße Lösung von 1,8 g Cadmiumchlorid und 2,4 g Bariumchlorid in 30 ccm Wasser und filtriert heiß. Aus der Lösung krystallisiert allmählich das Doppelsalz in einheitlichen, farblosen Nadeln aus, die auf Ton getrocknet werden (Salz I).

Oder man erhitzt eine Aufschlämmung von 2,2 g Cadmiumcarbonat und 6 g Benzoesäure in 140 ccm Wasser einige Stunden lang zum Sieden, filtriert heiß, gibt zum Filtrat 2,5 g Bariumcarbonat, kocht bis zur Beendigung der Reaktion am Rück-

[1]) H. Schiff, Ann. Chem. **104**, 325 (1857).

flußkühler, filtriert wiederum heiß und läßt zur Krystallisation stehen (Salz II).

Das Doppelsalz verliert im Benzolbad nur wenig Wasser, wird aber im Xylolbad völlig wasserfrei.

Trihydrat

Salz I. 0,2681 g Subst.: 0,0803 g $BaSO_4$, 0,0675 g $CdSO_4$. — 0,1720 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0125 g H_2O.

Salz II. 0,2797 g Subst.: 0,0832 g $BaSO_4$, 0,0700 g $CdSO_4$. — 0,2349 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0170 g H_2O.

Ber.	Ba 17,44	Cd 14,27	H_2O 6,85
Gef.	„ 17,62, 17,50	„ 13,58, 13,49	„ 7,27, 7,24

Wasserfreies Salz

0,2702 g Subst.: 0,0845 g $BaSO_4$, 0,0755 g $CdSO_4$.

Ber.	Ba 18,72	Cd 15,32
Gef.	„ 18,40	„ 15,07

5. Cadmium-m-chlorbenzoat, $Cd(O.CO.C_6H_4Cl)_2$, $2H_2O$

Man kocht eine Lösung von 1 g Säure in 100 ccm Wasser so lange mit 0.6 g $CdCO_3$, bis die Reaktion beendet ist, filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Farblose Blättchen.

0,1026 g Subst.: 0,0458 g $CdSO_4$. — 0,1225 g Subst. verloren im Toluolbad 0,0095 g H_2O.

Ber.	Cd 24,47	H_2O 7,84
Gef.	„ 24,07	„ 7,75

6. Cadmium-p-chlorbenzoat, $Cd(O.CO.C_6H_4Cl)_2, 2H_2O$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des m-Salzes, nur nimmt man 800 ccm Wasser als Lösungsmittel. Farblose Krystalle.

0,1200 g Subst.: 0,0547 g $CdSO_4$. — 0,1688 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0132 g H_2O.

Ber.	Cd 24,47	H_2O 7,84
Gef.	„ 24,58	„ 7,82

7. Cadmiumsalicylat, $Cd(O.CO.C_6H_4OH)_2, 3H_2O$

Milone[1]) erhielt aus dem Bariumsalz der Salicylsäure durch doppelten Umsatz mit Cadmiumsulfat ein nadelförmiges Cadmiumsalz, das nach ihm 1 Mol. H_2O enthält und bereits

[1]) Gazz. chim. ital. 15, 226 (1885).

bei 75—80° Salicylsäure verliert. Nach diesem Verhalten kann kein normales Salicylat vorgelegen haben.

Unser Salicylat, das wir durch Umsatz von Salicylsäure mit Cadmiumcarbonat darstellten, bildet blättchenförmige Nadeln und ist ein Trihydrat, welches beim Erhitzen nur H_2O abgibt.

0,1497, 0,1296 g Subst.: 0,0703, 0,0609 g $CdSO_4$.

Ber. Cd 25,53 Gef. Cd 25,32, 25,34

8. Cadmium-p-oxybenzoat, $Cd(O.CO.C_6H_4OH)_2, 7^1/_2 H_2O$

Saytzeff[1]) und Hartmann[2]) beschreiben ein nadelförmiges Tetrahydrat des Cadmium-p-oxybenzoats; dieses bildet sich nach H. in heißer konz. wäßriger Lösung. Beim Stehen unter der Mutterlauge geht es nach ihm in das von Hlasiwetz und Barth[3]) erhaltene körnige oder auch gipsartige Hexahydrat über.

Wir selbst bekamen durch Umsatz von Cadmiumcarbonat mit einer heißen, wäßrigen Lösung von p-Oxybenzoesäure ein gipsartig aussehendes Salz, welches $7^1/_2$ Mol. H_2O enthielt, ziemlich schnell verwitterte und dann in das Tetrahydrat überging. Vielleicht liegt primär in Analogie zum Zinksalz der p-Oxybenzoesäure ein Oktahydrat vor, welches schon einen geringen Teil des H_2O-Gehaltes verloren hat, bevor es zur Analyse gebracht werden kann.

$$Cl(O.CO.C_6H_4OH)_2, 7^1/_2 H_2O.$$

0,4460 g einer frischen Probe verloren beim Liegen an der Luft 0,0536 g H_2O; 0,4915 g einer weiteren Probe verloren beim Liegen an der Luft 0,0573 g H_2O.

Abgabe von $3^1/_2 H_2O$: Ber. H_2O 12,09; Gef. H_2O 12,02, 11,66.

$$Cd(O.CO.C_6H_4.OH)_2, 4H_2O.$$

0,1280 g lufttr. Subst.: 0,0578 g $CdSO_4$. — 0,1182, 0,1490 g lufttr. Subst. verloren im Toluolbad 0,0184, 0,0234 g H_2O.

Ber. Cd 24,50 H_2O 15,71
Gef. „ 24,35 „ 15,57, 15,70

Bonn, Chemisches Institut, im Januar 1933.

---

[1]) Ann. Chem. **127**, 134 (1863).
[2]) Dies. Journ. [2] **16**, 47 (1877).
[3]) Ann. Chem. **134**, 273 (1865).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Hexaquosalze zweiwertiger Metalle

Von **P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim** und **K. Quehl**

(Eingegangen am 28. Januar 1933)

Wie sich aus den Arbeiten von Fr. Ephraim[1]) und P. Pfeiffer[2]) ergibt, eignen sich zur Darstellung von Salzen des Hexaquotypus

$$[Me(OH_2)_6]X_2$$

ganz ausgezeichnet die organischen Sulfonsäuren, von diesen wiederum besonders gut die α- und β-Naphthalinsulfonsäure, von denen sich also zahlreiche Salze der Formel

$$[Me(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$

ableiten.

Solche Hexaquosalze sind direkt charakteristisch für die Metalle Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium (nicht aber für Calcium, Strontium und Barium), wie auch für diejenigen Metalle, die sich in der ersten großen Periode des natürlichen Systems der Elemente links an das Zink anschließen. Das zeigt sehr schön die folgende Übersicht:

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$[3])	$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$
β-Salz	α- und β-Salz
$[Mg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$	$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$
α- und β-Salz	α- und β-Salz

[1]) Fr. Ephraim, Ber. **51**, 644 [1918]; Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. chim. Acta **8**, 229 (1925); Fr. Ephraim u. E. Seger, Helv. chim. Acta **8**, 724 (1925).

[2]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Ztschr. anorg. Chem. **192**, 346 (1930); P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, dies. Journ. [2] **128**, 47 (1930).

[3]) Das Berylliumsalz der α-Naphthalinsulfonsäure enthält bei gewöhnlicher Temperatur nur 4 Mol. H_2O; die Bezeichnungen α- und β-Salz beziehen sich auf α- und β-Naphthalinsulfonsäure.

$[Mn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$
β-Salz

$[Co(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$
α- und β-Salz

$[Fe(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7]_2$
β-Salz

$[Ni(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$
α- und β-Salz

$[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$
α- und β-Salz

Nach ihr gehören, koordinationstheoretisch wenigstens, Zink und Cadmium zur Beryllium–Magnesium-Familie, während Calcium, Strontium, Barium, die Hemi- und Monohydrate geben, abseits stehen. Auch ist von besonderem Interesse, daß Beryllium, welches im allgemeinen koordinativ vierwertig ist, in den Sulfonaten gleich den übrigen Metallen der Reihe 6-zählig auftreten kann, und daß das gleiche auch für Kupfer gilt, welches sich in den Sulfonaten ganz seinen Nachbarelementen Nickel und Zink anpaßt.

Diese Tatsachen sollen hier nach mehreren Richtungen hin ergänzt werden.

Uns interessierte besonders die Frage, ob zweiwertiges Quecksilber, welches in seinen Salzen im allgemeinen eine niedrigere Koordinationszahl als 6 besitzt, in den Naphthalinsulfonaten entsprechend der Zusammensetzung des Perchlorats:

$$[Hg(OH_2)_6](ClO_4)_2$$

auch 6-zählig auftreten kann.

Die Versuche haben gezeigt, daß sich in der Tat relativ leicht ein β-Naphthalinsulfonat der Formel

$$[Hg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$

darstellen läßt. Dieses Hexaquosalz bildet farblose Blättchen[1]) und wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Beim vorsichtigen Erhitzen in siedendem Benzol wird sämtliches Wasser abgegeben, über Phosphorpentoxyd bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ein Monohydrat zurück.

Damit ist also das Quecksilber im Sinne unserer Untersuchung eng an die übrigen Metalle der Berylliumfamilie angeschlossen. Diese enge Zusammengehörigkeit sämtlicher Elemente der Berylliumfamilie ergibt sich auch sehr schön aus der Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen

[1]) Die Naphthalinsulfonate zweiwertiger Metalle krystallisieren ganz allgemein in Blättchen.

Ammoniakate. Diesen Ammoniakaten, von denen die Quecksilberverbindung von uns neu hergestellt wurde, kommen die folgenden Formeln zu:

$$[Be(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$
$$[Mg(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$
$$[Zn(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$
$$[Cd(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$
$$[Hg(NH_3)_4](O.SO_2.C_{10}H_7)_2,$$

so daß also bei ihnen, im Gegensatz zum Verhalten der Hydrate, ein regelmäßiges Alternieren des Verbindungstypus stattfindet. Hierfür vermögen wir keinen Grund anzugeben.

Den Elementen der Berylliumfamilie und den Metallen vom Mangan bis zum Zink schließt sich noch das Uranylradikal UO_2 an. Es konnte das Hexaquosalz

$$[UO_2(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$$

dargestellt werden (grünstichig gelbe, kompakte Krystalle), welches dem Hexaquonitrat

$$[UO_2(OH_2)_6](NO_3)_2$$

an die Seite zu stellen ist.

Leitet man über das entwässerte β-Naphthalinsulfonat trocknes Ammoniak, so entsteht das Hexamminsalz

$$[UO_2(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2,$$

welches beim Überleiten von trockner Luft in das Tetramminsalz der Reihe übergeht.

Zur Darstellung von Hexaquosalzen zweiwertiger Metalle eignen sich außer den aromatischen Sulfonsäuren auch sehr gut die Campher-β-sulfonsäure und die α-Bromcampher-π-sulfonsäure. Im experimentellen Teil werden die Salze:

$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$	$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$
$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}BrO)_2$	$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}BrO)_2$
$[Ni(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$	$[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$
$[Ni(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2$	$[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2$

beschrieben, von denen nur das Kupfersalz der Camphersulfonsäure von dem Normaltypus dadurch etwas abweicht, daß ein überschüssiges Wassermolekül vorhanden ist.

Diesen Hydraten stellen sich die folgenden äthylendiaminhaltigen Salze an die Seite:

$[Zn\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$ . . . . farblose Nadeln
$[Cd\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$ . . . . farblose Nadeln
$[Ni\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$ . . . . fliederfarbene Nadeln

$[Cu\ en_2](OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$ . . . . dunkelviolette Prismen
$[Cu\ en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2, H_2O$. violette Nadeln.

Sie enthalten fast sämtlich 1 Mol. Wasser mehr als der Koordinationszahl 6 der Zentralatome entspricht. Da den α- und β-Naphthalinsulfonaten der Reihe dieses überschüssige Wassermolekül fehlt, so haben wir es hier mit einer speziellen Wirkung der Camphersulfonsäurereste zu tun.[1])

Bemerkenswert ist noch, daß beim Kupfer keine Triäthylendiaminsalze existieren. Dafür treten Diaquosalze auf, ganz in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Kupfer-naphthalinsulfonate gegen Äthylendiamin.

Versuchsteil

Die Salze $[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$, $[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2$, $[Zn\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$ sind schon an anderer Stelle besprochen worden.

1. $[Hg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$

Man stellt aus 54 g HgO, 74 g konz. Schwefelsäure und 270 ccm Wasser eine saure Lösung von $HgSO_4$ her und gibt unter Umrühren 26 ccm dieser Lösung zu einer Auflösung von 10 g β-Naphthalinsulfonsäure-trihydrat in 70 ccm kaltem Wasser. In wenigen Minuten entsteht dann ein Niederschlag von großen, farblosen Krystallblättern, den man nach einigen Stunden auf einer Glasnutsche absaugt, mit wenig 2n-H_2SO_4 wäscht und an der Luft zwischen Filtrierpapier trocknet.

Über Phosphorpentoxyd verliert das Salz bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol. Wasser, über siedendem Benzol wird es wasserfrei. In Wasser ist es schwer löslich, beim Erwärmen bildet sich unter Hydrolyse ein gelblicher Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Essigsäure wieder auflöst. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel werden die Krystalle zunächst

[1]) Wahrscheinlich ist das Vorhandensein eines überschüssigen H_2O-Moleküls im wesentlichen krystallstrukturchemisch bedingt.

matt; schließlich geben sie unter Zersetzung eine dunkel gefärbte, aufgeblasene, feste Masse, die allmählich abbrennt.

0,3884, 0,2380 g Subst.: 0,1226, 0,0758 g HgS. — 5,115 mg Subst.: 6,195 mg CO_2, 1,62 mg H_2O. — 0,1590 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0238 g H_2O. — 0,1534 g Subst. verloren über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur 0,0195 g H_2O (gef. 12,71; ber. für $5H_2O$ 12,45 H_2O).

Hexahydrat

Ber. Hg 27,75	C 33,21	H 3,54	H_2O 14,95
Gef. „ 27,21, 27,46	„ 33,03	„ 3,54	„ 14,97

0,1330 g wasserfreie Subst. nahmen in einer NH_3-Atmosphäre 0,0152 g NH_3 auf.

Tetramminsalz

Ber. NH_3-Gehalt 9,96 Gef. NH_3-Gehalt 10,26

Nach dem Überleiten von trockner Luft betrug der Zuwachs noch 0,0147 g. Gef. 9,95 NH_3-Gehalt.

2. $[UO_2(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$

Man löst 3 g Uranylnitrat $[UO_2(OH_2)_6](NO_3)_2$ in 10 ccm heißem Wasser und fügt eine heiße Lösung von 3 g β-Naphthalinsulfonsäure-trihydrat in 10 ccm Wasser hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das gesuchte Salz in grünstichig gelben, kompakten Krystallen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,1982, 0,2036 g Subst.: 0,0694, 0,0712 g U_3O_8. — 0,2486 g Subst: 0,1522 g $BaSO_4$. — 4,670 mg Subst.: 5,130 mg CO_2, 1,56 mg H_2O. — 0,1449 g Subst. verloren neben P_2O_5 in 4 Tagen bis zur Gewichtskonstanz 0,0107 g H_2O (ber. für $3H_2O$ 6,81, gef. H_2O 7,38); bei 80° betrug der Gesamtgewichtsverlust 0,0199 g.

Hexahydrat

Ber. U 30,06	S 8,08	C 30,28	H 3,31	H_2O 13,74
Gef. „ 29,70, 29,66	„ 8,41	„ 29,96	„ 3,74	„ 13,63

0,1242 g wasserfreie Subst. nahmen im trocknen Ammoniak 0,0186 g NH_3 auf.

Hexamminsalz

Ber. NH_3-Gehalt 12,97 Gef. NH_3-Gehalt 13,02

Nach dem Überleiten von trockner Luft bis zur Gewichtskonstanz betrug die NH_3-Zunahme noch 0,0128 g.

Tetramminsalz

Ber. NH_3-Gehalt 9,04 Gef. NH_3-Gehalt 9,34

3. $[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$

Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. d-Campher-β-sulfonsäure in wenig Wasser 1 Mol. Cadmiumcarbonat und erwärmt bis nichts mehr in Lösung geht; dann filtriert man ab und dampft zur Krystallisation ein. Farblose Nadeln; Trocknen an der Luft.

0,1272 g Subst.: 0,0394 g $CdSO_4$. — 0,1280 g Subst. verloren bei 120° 0,0203 g H_2O.

Ber.	Cd 16,46	H_2O	15,83
Gef.	„ 16,70	„	15,86

4. $[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2$

Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von 1 Mol. d-α-brom-campher-π-sulfonsaurem Ammonium 2—3 Mol. Cadmiumsulfat und dampft zur Krystallisation ein. Farblose Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

0,2164 g Subst.: 0,0526 g $CdSO_4$. — 0,1624 g Subst. verloren bei 120—130° 0,0208 g H_2O.

Ber.	Cd 13,36	H_2O	12,85
Gef.	„ 13,10	„	12,81

5. $[Cd\,en_3](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$

Man löst das Hexaquosalz der Reihe in heißem 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin (Molekularverhältnis $1 : 3^1/_2$), läßt die filtrierte Lösung erkalten und dampft zur Krystallisation ein. Das erhaltene Salz wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Äthylendiamin umkrystallisiert. Gut ausgebildete, farblose Nadeln, die an der Luft getrocknet werden.

0,0866 g Subst.: 0,0237 g $CdSO_4$. — 3,300 mg Subst.: 0,310 ccm N (18°, 757 mm). — 0,1183 g Subst. verloren im Vakuum bei 80° 0,0028 g H_2O.

Ber.	Cd 14,55	N	10,88	H_2O	2,33
Gef.	„ 14,75	„	10,66	„	2,37

6. $[Ni(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$

Die Darstellung entspricht der des Zinksalzes der Reihe. Schöne hellgrüne Nadeln.

0,1301 g Subst.: 0,0327 g $NiSO_4$. — 5,343 mg Subst.: 7,440 mg CO_2, 3,21 mg H_2O. — 0,1466 g Subst. verloren bei 130—140° 0,0241 g H_2O.

Ber.	Ni 9,33	C	38,17	H	6,73	H_2O	17,17
Gef.	„ 9,53	„	37,98	„	6,72	„	16,44

7. $[Ni(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2$

Die Darstellung entspricht der des Zinksalzes der Bromcamphersulfonsäure. Hellgrüne Blättchen, die bei Verlust des Wassers gelb werden.

0,2162 g Subst.: 0,0426 g $NiSO_4$. — 0,1288 g Subst. verloren bei 140—150° 0,0174 g H_2O.

Ber.	Ni 7,46		H_2O 13,73		
Gef.	„ 7,47		„ 13,51		

8. $[Ni\,en_3](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$

Die Darstellung dieses Salzes ist ganz analog der des Triäthylendiaminzinksalzes. Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Äthylendiamin. Fliederfarbene Nadeln; sie werden lufttrocken analysiert.

0,1314 g Subst.: 0,0285 g $NiSO_4$. — 4,767 mg Subst.: 0,473 ccm N (18°, 765 mm). — 0,1298 g Subst. verloren im Vakuum neben P_2O_5 0,0031 g H_2O.

Ber.	Ni 8,16	N 11,69		H_2O 2,51	
Gef.	„ 8,22	„ 11,72		„ 2,39	

9. $[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2, H_2O$

Die Darstellung dieses Kupfersalzes entspricht der des Zinksalzes der Reihe. Schöne blaue Nadeln, die an der Luft getrocknet werden.

0,1178 g Subst.: 0,0141 g CuO. — 4,479 mg Subst.: 6,215 mg CO_2, 2,70 mg H_2O. — 0,1185 g Subst. verloren bei 140—150° 0,0234 g H_2O.

Ber.	Cu 9,75	C 36,83		H 6,50		H_2O 19,35	
Gef.	„ 9,56	„ 36,98		„ 6,75		„ 19,75	

10. $[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Zinksalzes der Bromcamphersulfonsäure. Hellblaue Blättchen, die bei Abgabe des Wassers hellgrün werden.

0,2154 g Subst.: 0,0220 g CuO. — 0,1668 g Subst. verloren bei 140—150° 0,0216 g H_2O.

Ber.	Cu 8,03	C 30,31[1])		H 5,09		H_2O 12,95	
Gef.	„ 8,16	„ 30,43		„ 5,18		„ 13,64	

[1]) Die Analysendaten für C und H sind abhanden gekommen.

11. $[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_{15}O)_2$

Man erhält dieses Salz, wenn man eine wäßrige Lösung des camphersulfonsauren Kupfers mit 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin versetzt (Molekularverhältnis 1 : 3) und dann die filtrierte, violette Lösung zur Krystallisation eindampft. Dunkelviolette Prismen, die lufttrocken analysiert wurden.

0,1340 g Subst.: 0,0155 g CuO. — 5,089 mg Subst.: 0,384 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1381 g Subst. verloren im Vakuum im Toluolbad 0,0073 g H_2O.

Ber.	Cu 9,32	N 8,22	H_2O 5,28
Gef.	„ 9,24	„ 8,65	„ 5,29

12. $[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_{14}OBr)_2, H_2O$

2 g Hexaquosalz werden in 5,6 ccm 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin gelöst; die Lösung wird filtriert und auf dem Wasserbad zur Krystallisation eingedampft. Abscheidung langer, violetter Nadeln, die an der Luft sehr leicht verwittern und daher auf Ton unter einer Glasglocke neben einem Schälchen Wasser aufbewahrt werden.

0,1277 g Subst.: 0,0121 g CuO. — 0,1165 g Subst. verloren im Vakuum neben P_2O_5 0,0076 g H_2O.

Ber.	Cu 7,41	H_2O 6,30
Gef.	„ 7,57	„ 6,52

2,952 mg wasserfreie Subst.: 0,187 ccm N (25°, 757 mm).

Ber. N 6,97 Gef. N 7,23

Bonn, Chemisches Institut im Januar 1933.